

SÉRIE A, N° 3244

N° D'ORDRE :

4116

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE BARUCH

1^{re} THÈSE. — ACTION DES RAYONNEMENTS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS : CENTRES DE RECOMBINAISON INTRO-
DUITS DANS LE GERMANIUM PAR DES ÉLECTRONS
DE 2 MeV.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 décembre 1958 devant la Commission d'examen.

MM. ROCARD..... *Président.*

GUINIER.....

AIGRAIN.....

HALBAN.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3244

N° D'ORDRE :

4116

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE BARUCH

1^{re} THÈSE. — ACTION DES RAYONNEMENTS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS : CENTRES DE RECOMBINAISON INTRODUITS DANS LE GERMANIUM PAR DES ÉLECTRONS DE 2 MeV.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 décembre 1958 devant la Commission d'examen.

MM. ROCARD..... *Président.*

GUINIER.....

AIGRAIN.....

HALBAN.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GALLIEN	T	Embryologie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	FICHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	M ^{lle} GAUCHOIS	T	Chimie physique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER	T	Physique du Globe
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	PONGIN	T	Mécanique générale.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUELET	T	Chimie organique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique math.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PLANTFOL	T	Botanique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
WYART	T	Minéralogie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. générale.	HOCART	T	Minéralogie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
ROCAUD	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITE	T	Chimie générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GUINIER	T	Physique des solides.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	JOST	T	Physiologie comparée.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
KASTLER	T	Physique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
EPBRUSSI	T	Génétique.	MALAVARD	T	Aviation.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT	T	Chimie organ.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BUVAT	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GELOSO	T	Statistiques Math.
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Psychophysiologie.
SOLHILLET	T	Physique.	MARÉCHAL	T	Physiologie végétale.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	KIRRMANN	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU	T	Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	LELONG	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DEVILLERS	T	Mathématiques générales.
				T	Mathématiques générales.
				T	Anatomie et Histologie comparées.
				T	Topologie algébrique.
				T	Physique (S.P.C.N.).
				T	Géographie physique et Géologie dynamique.
				T	Mathématiques (M.P.C.).



PROFESSEURS (suite).

PISOT	T	Calcul des probabilités.	OLMER	I	Energétique générale.
E. ROCH	I	Géologie.	ROUAULT	I	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHEWITZ		Chimie physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
JOLIOT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	RUSER		Biol. animale (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (P.C.B.).	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTAING		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUCHAY		Chimie générale.	NOIROT		Evolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMAN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Econométrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHE		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{lle} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor.
J. E. DUBOIS	T	Chimie.	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			

Secrétaire Général C. MONIER.

Je tiens à remercier M. le Professeur Y. Rocard, qui m'a accueilli au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure et m'a accordé toutes les facilités nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je suis reconnaissant à M. le Professeur H. Halban pour l'intérêt avec lequel il a suivi mes recherches.

Que M. le Professeur P. Aigrain trouve ici toute l'expression de ma gratitude: c'est lui qui m'a proposé ce travail; ses critiques, ses conseils m'ont constamment guidé. Je remercie en lui le maître et l'ami.

Je dois à M. le Professeur L. Weil de l'Université de Grenoble de précieux conseils pour la réalisation du cryostat utilisé pour les bombardements à basse température.

Je suis très reconnaissant à mes amis P. André et S. Squelard pour la part active qu'ils ont prise aux expériences. Le travail sur l'effet électron-voltaïque a été accompli avec la collaboration de Mme L. Koch et de M. Nguyen Van Dong (C. E. N. Saclay) que je remercie vivement. Les conseils techniques et l'ingéniosité de V. Round ont été des plus utiles. L'appui de mes camarades des Groupes de Physique Nucléaire et de Physique des Solides, ainsi que de tout le personnel du Laboratoire, m'a été d'un grand secours.

ACTION DES RAYONNEMENTS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS : CENTRES DE RECOMBINAISON INTRODUIITS DANS LE GERMANIUM PAR DES ÉLECTRONS DE 2 MeV ⁽¹⁾

Par PIERRE BARUCH

I. — INTRODUCTION

L'action de rayonnements, d'énergie suffisante pour provoquer des déplacements atomiques, produit dans les semi-conducteurs des modifications variées. Ces effets posent des problèmes technologiques à l'électronicien, mais intéressent le physicien parce qu'ils permettent d'apprendre tant sur les propriétés des semi-conducteurs que sur la nature des défauts dus aux rayonnements dans les solides.

Nous avons étudié, de 1955 à 1958, les centres de recombinaison créés dans le germanium par des électrons rapides. Diverses sources de rayonnement ont été utilisées : sources β de strontium 90, accélérateurs linéaires à l'Hôpital Curie et au Collège de France, et surtout depuis novembre 1956, accélérateur Van de Graaff de 2 MeV à l'Ecole Normale Supérieure ; c'est avec ce dernier appareil que tous les résultats quantitatifs décrits ici ont été obtenus.

1) **Effets des électrons rapides sur les semi-conducteurs** (1) (2) (3) (4) (7). — Des électrons rapides, traversant un solide, dissipent la majeure partie de leur énergie par ionisation. Cependant une faible fraction de cette énergie est utilisée à provoquer des déplacements atomiques, par collisions coulombiennes (diffusion Mott-Rutherford). Si l'on admet l'existence d'un seuil d'énergie pour provoquer des déplacements permanents et la possibilité de déplacements secondaires, la section efficace calculée par la formule de Mott est en assez bon accord avec les résultats expérimentaux. En particulier, on voit qu'un électron de 2 MeV cède au maximum 187 eV à un atome de germanium ; si le

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 3 décembre 1958 devant la Commission d'examen.

seuil de déplacement de celui-ci est 13 eV en moyenne, un électron de 2 MeV déplacera par centimètre de parcours 1,5 atome. Les défauts produits dans ce cas sont donc des défauts simples, isolés — lacunes et interstitiels — au moins au zéro absolu. En fait, dès que la température s'élève, ces défauts deviennent mobiles, des agglomérations ou des annihilations interviennent pour modifier ce tableau. Cependant, par opposition aux effets produits par des neutrons ou des ions rapides, la nature des défauts est beaucoup plus simple.

Expérimentalement, dans un semi-conducteur tel que le germanium, ces défauts se manifestent en particulier par leurs propriétés électroniques. Ils pourront introduire, dans la bande interdite, des états localisés qui joueront un rôle d'accepteurs, de donneurs ou de centres de recombinaison.

James et Lark-Horovitz (20) ont proposé un modèle d'ionisation multiple des interstitiels et des lacunes, qui permet de comprendre qualitativement le comportement du germanium et du silicium (fig. 1). L'atome

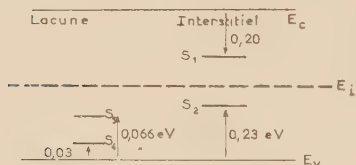


Fig. 1. — Modèle de James et Lark-Horovitz (20) appliqué au germanium par Cleland et al. (12).

interstitiel est traité suivant le modèle hydrogénoïde ; ses quatre électrons de valence peuvent être tour à tour ionisés, donnant le premier un niveau voisin de la bande de conduction, le second un niveau dans la moitié inférieure de la bande interdite. Les énergies d'ionisation des deux électrons qui restent sont trop grandes pour qu'elles puissent donner des niveaux supplémentaires. L'atome interstitiel serait donc un centre donneur à deux niveaux.

De même, on trouve que la lacune peut capturer facilement deux électrons ; elle se comporte ainsi comme un accepteur double à deux niveaux. Le premier de ces niveaux est très voisin de la bande de valence, son énergie d'ionisation est comprise entre 0,01 eV et 0,05 eV.

A partir du modèle précédent on peut étudier l'influence du bombardement sur la densité électronique. On admet que les quatre niveaux ont la même densité, égale à N_t , nombre d'atomes déplacés. On supposera qu'il existe des impuretés chimiques non compensées, de très faible énergie d'ionisation, de densité $N_D - N_A$.

Pour déterminer les concentrations électroniques, on écrit la condition de neutralité électrique :

$$n - p = \sum_i N_i (1 - f_i) - \sum_k N_k f_k. \quad (I-1)$$

N_i et f_i sont les concentrations et les facteurs de Fermi de l'état i ; la sommation sur i s'étend sur tous les niveaux donneurs, celle sur k sur tous les niveaux accepteurs. Quand un centre introduit plusieurs niveaux, on peut considérer ceux-ci comme indépendants s'ils sont distants de plusieurs kT , et ils entreront dans la sommation de (I-1) avec les mêmes valeurs de N_i et des valeurs différentes de f_i .

Dans le modèle de James et Lark-Horovitz, on écrira donc :

$$n - p = N_D - N_A + N_t \left(2 - \sum_i^4 f_i \right). \quad (\text{I-2})$$

Le fait qu'un état donné enlève ou ajoute des électrons ne dépendra pas de son caractère de donneur ou d'accepteur, mais uniquement de son degré d'occupation.

Quand le niveau de Fermi est à plusieurs kT au-dessus des niveaux accepteurs les plus bas, $f_3 = f_4 = 1$:

$$n - p = N_D - N_A - N_t f_1 - N_t f_2. \quad (\text{I-3})$$

Le comportement des niveaux donneurs, dus à l'interstitiel, est exactement le même que s'ils étaient de vrais accepteurs c'est-à-dire qu'ils enlèvent des électrons à la bande de conduction, bien que le signe de leur charge les caractérise comme donneurs.

La classification et l'étude des défauts, et, éventuellement, leur identification, pourront donc se faire par l'étude expérimentale de la concentration électronique et par la détermination de niveaux d'énergie, comme pour les impuretés chimiques. Nous rappelons plus loin les résultats obtenus par cette méthode, et nous traiterons particulièrement de la détermination des niveaux par l'étude des processus de recombinaison, qui fait l'objet du présent travail.

2) Étude expérimentale de l'influence de l'irradiation sur la concentration des porteurs. — L'étude de la concentration des porteurs libres a été utilisée pour déterminer les niveaux dus à l'irradiation. Trois techniques différentes ont été utilisées : étude de la variation de cette concentration en fonction du flux total ayant frappé l'échantillon, étude de son taux de variation en fonction de la position du niveau de Fermi dans le cristal, mesure de la concentration des porteurs libres en fonction de la température. Les données expérimentales sont analysées au moyen de l'équation (I-1). Cette étude a été effectuée (1) sur le germanium à la suite de bombardements par des électrons rapides, des deutérons, des neutrons rapides, et, malgré la nature différente des particules incidentes, les résultats sont qualitativement en bon accord entre eux.

Cleland et al. (12) ont étudié le germanium bombardé par des neutrons à température ordinaire. Ils ont analysé leurs résultats suivant le modèle de James et Lark-Horovitz, et ont trouvé quatre niveaux S_1 , S_2 ,

S_3 , S_4 (fig. 1). Le niveau S_1 , à 0,2 eV en dessous de la bande de conduction est actif dans le germanium n pour enlever des électrons. S_2 , à 0,23 eV au-dessus de la bande de valence, enlève des électrons libres dans le germanium n , ajoute des trous libres dans le germanium p de forte résistivité, mais en enlève dans le germanium p de faible résistivité, conformément à l'équation I-2. Enfin deux niveaux S_3 et S_4 sont voisins de la bande de valence, on suppose que leurs énergies d'activation sont 0,07 eV et 0,02 eV ; ils ne jouent un rôle que dans le germanium p de faible résistivité quand leurs probabilités d'occupation diffèrent de l'unité.

On peut essayer d'attribuer chacun de ces quatre niveaux à l'un ou l'autre des deux types de défauts : S_1 appartient certainement à l'interstitiel, S_4 à la lacune. Le choix de S_2 et S_3 est moins certain, cependant, en déterminant le poids statistique des états, Cleland et al. ont attribué S_2 à l'interstitiel et S_3 à la lacune.

Le comportement du germanium sous l'action du bombardement est conforme à ce modèle : dans un cristal n , ou dans un cristal p de forte résistivité les niveaux S_1 et S_2 sont actifs pour enlever des électrons libres : la création de nouveaux défauts augmente le nombre de ces niveaux et fait se déplacer le niveau de Fermi en direction de la bande de valence ; la résistivité du germanium n augmente, il se convertit en p ; le germanium p diminue de résistivité (fig. 4). Quand le niveau de Fermi est à mi-chemin entre S_2 et S_3 , les facteurs d'occupation de ces deux niveaux sont égaux, l'action de S_2 comme donneur et de S_3 comme accepteur se compensent et la concentration électronique ne varie plus. De même dans le germanium p de forte résistivité, la concentration des trous diminue, pour atteindre la même valeur limite.

Cependant un certain nombre d'autres niveaux ont été déterminés par différents expérimentateurs : une compilation récente (5) indique 9 niveaux différents dans le germanium. En particulier, les irradiations par des électrons de 4,5 MeV et des deutérons de 9,6 MeV (17) ont confirmé l'existence du niveau à 0,2 eV en dessous de la bande de conduction mais aussi ont indiqué l'existence de niveaux très voisins de celle-ci. La situation est encore confuse ; pour déterminer si la première ionisation de l'interstitiel est responsable du niveau à 0,2 eV ou d'un des niveaux moins profonds, il faudrait pouvoir dénombrer avec certitude la densité de chacun de ces niveaux, et s'assurer qu'il n'y a pas de guérison des défauts.

D'autre part, le modèle de James et Lark-Horovitz est probablement insuffisant : il suppose que les lacunes et les interstitiels sont indépendants ; or il est à peu près certain qu'une forte proportion des défauts ponctuels sont associés par paires lacune-interstitiel de faible séparation, 2,5 Å d'après Wertheim (36), et le comportement électrique de ces paires est probablement différent de celui des défauts isolés. La possi-

bilité de paires d'interstitiels ou de paires de lacunes est également à envisager. Le succès de l'application du modèle de James et Lark-Horovitz au germanium bombardé par des neutrons rapides semble même surprenant, quand on se rappelle que les défauts dus aux neutrons sont constitués par un très grand nombre de déplacements atomiques (quelques milliers) et n'ont pas la structure simple des défauts ponctuels.

3) Influence de l'irradiation sur les autres propriétés du germanium. — L'irradiation modifie de nombreuses autres propriétés du germanium (1) mobilité, photoconductibilité, absorption infra-rouge, susceptibilité magnétique, propriétés mécaniques ou thermiques. Nous ne traiterons que l'effet sur la recombinaison.

On sait que la durée de vie est un des paramètres les plus sensibles aux imperfections du cristal : par exemple 10^{12} atomes de nickel par centimètre cube réduisent la durée de vie, de 1 000 μ sec, pour un cristal très pur, à une valeur inférieure à 100 μ sec, sans cependant avoir aucun effet sur la concentration des porteurs libres.

Il est donc évident que les défauts dus au bombardement influenceront sur la durée de vie. Loferski et Rappaport (22) les premiers ont fait la remarque que l'étude de la recombinaison fournit un indicateur très sensible de l'effet des rayonnements sur les semi-conducteurs et un moyen commode de déterminer les niveaux d'énergie des états localisés.

Divers résultats ont été publiés récemment sur ce sujet : Vavilov (33) a bombardé du germanium avec des neutrons rapides (14 MeV) et des électrons de 700 keV à 1 000 keV, et ses résultats préliminaires indiquent un niveau d'énergie à 0,1 eV en dessous de la bande de conduction. De même Curtis et al. (16), bombardant du germanium *n* avec des neutrons de fission ou, avec le rayonnement γ d'une source de Co^{60} , ont trouvé, comme responsable de recombinaison dans le germanium *n*, un niveau à 0,2 eV en dessous de la bande de conduction. Ces deux auteurs trouvent des sections efficaces pour la recombinaison σ_p de l'ordre de 10^{-16} cm², légèrement plus grandes dans le cas des neutrons que dans celui des électrons et des rayonnements γ . Nous avons essayé dans le travail qui est présenté ici d'étendre ces résultats en cas de bombardement par des électrons de 2 MeV.

Mentionnons qu'un travail très analogue, portant sur le silicium a été publié par Wertheim (35), alors que nos expériences étaient déjà très avancées.

Les méthodes employées pour déterminer, d'après les mesures de la durée de vie, la position des niveaux, utilisent l'équation de Shockley-Read (28) ; on étudie soit l'influence de la position du niveau de Fermi, soit celle de la température. Nous en ferons la discussion plus loin (chap. IV) ; observons cependant que la validité de ces méthodes est assez limitée : le nombre de centres de recombinaison doit être fai-

ble par rapport au nombre de porteurs, le domaine de température utilisable est limité, vers le haut en raison de la guérison thermique des défauts, vers le bas — en dessous de 200°K — en raison des phénomènes de piégeage à grande constante de temps qui font perdre toute signification à des mesures de durée de vie.

Pour mesurer la durée de vie, nous avons utilisé deux méthodes différentes : décroissance de la conductivité en excès (chap. II), ou effet du type photovoltaïque (chap. VI) ; les techniques expérimentales sont décrites au chapitre III.

4) **Guérison des défauts introduits par les rayonnements.** — Les défauts introduits par le bombardement ne sont pas stables. Après un bombardement à température ordinaire, on trouve que la dégradation des propriétés du germanium n'est pas permanente, même à cette température, et qu'elle disparaît totalement après un recuit de 24 heures à 450°C . L'instabilité, à la température ordinaire, est déjà l'indice d'une réorganisation des défauts ponctuels, conduisant à une structure de ces défauts plus compliquée que celle qui résulte de la théorie des déplacements. Pour obtenir cette structure simple, il faut opérer les bombardements à des températures aussi basses que possible. Cependant même après un bombardement à l'hélium liquide, on observe au cours du réchauffement une guérison par étapes, aux environs de 20°K , de 60°K , de 180°K , à température ordinaire et au-delà. L'étude de la cinétique de ces processus de guérison, les énergies d'activation nécessaires, les valeurs des coefficients de diffusion permettent de tenter d'identifier les centres qui disparaissent. Une étude très complète du processus de guérison dans le germanium au-dessus de 180°C a été fournie par Brown, Fletcher et Wright (7) ainsi que par Waite (34), et ces auteurs concluent à une guérison par diffusion des lacunes. Cependant la guérison à plus basse température procède de façon très différente. Nous reviendrons, au chapitre V, sur une discussion de ces divers processus.

II. — Méthodes de mesure de la durée de vie.

Etant données les conditions expérimentales, nous avons jugé utile de profiter de l'ionisation produite par les électrons rapides pour créer les porteurs en excès nécessaires à la mesure de la durée de vie. Cette ionisation peut être créée soit en régime permanent, soit en régime transitoire.

1) **Mesures en régime permanent.** — Dans ces méthodes, on mesure indirectement la concentration des porteurs en excès. Celle-ci peut provoquer une variation de résistance (effet du type « photoconduc-

tivité »), un courant de diffusion dans une structure rendue dissymétrique par un champ magnétique (effet du type « photomagnétoélectrique » [P. M. E.]) ou par une jonction n - p (effet du type « photovoltaïque »). Ce dernier type d'effet a été utilisé pour des mesures relatives et sera décrit au dernier chapitre. L'effet analogue à l'effet photomagnétoélectrique n'a pas pu être retenu : signal trop faible, grande importance des états de surface, difficulté d'obtenir une irradiation homogène quand le faisceau d'électrons est placé dans un champ magnétique transverse, effets parasites développés par les inhomogénéités du cristal, accentués par le bombardement (effet du type « photovoltaïque interne ») (31).

En général, dans ces méthodes, la durée de vie est obtenue après mesure d'un signal proportionnel à l'ionisation dans le cristal, donc à l'intensité du faisceau électronique ; la stabilité de ce faisceau est donc essentielle, or l'expérience nous a indiqué que les fluctuations du courant de l'accélérateur pouvait atteindre 30 p. 100. Pour toutes ces raisons, nous avons préféré avoir recours aux méthodes transitoires décrites ci-après.

2) **Mesures en régime transitoire.** — Au contraire, l'étude de la cinétique de la recombinaison, après une excitation brève, échappe aux objections précédentes. Nous verrons en effet que, tout au moins aux faibles taux d'injection, les équations qui régissent la recombinaison sont linéaires vis-à-vis du taux d'injection. Quand celui-ci varie, la forme de la courbe représentant le phénomène étudié (effet P. M. E., photoconductivité) ne change pas. Nous verrons que, dans des conditions expérimentales favorables, cette loi de déclin est exponentielle. On peut donc ramener la mesure à une mesure directe d'un temps ; il n'est plus nécessaire de connaître le taux d'injection, les fluctuations de celui-ci sont peu gênantes.

On peut employer des éclairs lumineux brefs pour créer l'excès instantané de porteurs minoritaires (19) (30) : ce mode d'excitation est utilisé très fréquemment pour mesurer les durées de vie des porteurs minoritaires, et nous avons eu recours à lui en dehors des périodes d'utilisation de l'accélérateur.

Cependant, au cours des irradiations, il était avantageux d'utiliser directement le faisceau de l'accélérateur pour l'injection, suivant une méthode suggérée par Lark-Horovitz et Klontz (21). Le faisceau devait donc être modulé en impulsions : cette modulation existe par construction dans un accélérateur linéaire à onde progressive, dont le fonctionnement est discontinu, en impulsions de 1 à 5 μ sec ; elle a été obtenue sur le faisceau de Van de Graaff, au prix d'une légère modification de cet accélérateur, que nous décrirons plus loin. La technique est tout à fait semblable à celle décrite indépendamment par Wertheim et Augustyniak (37).

L'expérience consiste à créer une forte concentration instantanée de

porteurs minoritaires, par une brève impulsion de lumière ou d'électrons rapides, et on observe, après l'injection, la décroissance du nombre de ces porteurs. Dans le cas idéal d'un semi-conducteur infini, homogène, et d'une génération homogène, cette décroissance se fait suivant une loi exponentielle, en $\exp(-t/\tau_{eff})$ et la constante de temps de décroissance est alors égale à la durée de vie. Ce cas n'est pas réalisable physiquement; d'autre part on n'observe pas directement la concentration des porteurs, mais une grandeur physique qui en dépend. Ces deux conditions font que, suivant la géométrie et le mode d'observation utilisés, on peut avoir des allures de décroissance différentes; le problème consiste alors à relier ces modes de décroissance à la durée de vie en volume.

On peut employer deux procédés d'observation: l'effet P. M. E. et la photoconductibilité. Dans le premier cas, on observe la tension de P. M. E., qui, pour les faibles injections est proportionnelle à la différence des concentrations de porteurs entre les deux faces du cristal supposé mince et illuminé normalement à ses grandes faces. Dans le second cas, la conductivité du cristal est à chaque instant proportionnelle aux nombres de porteurs de chaque signe. A l'aide d'un circuit simple, on peut alors observer directement l'excès de la conductivité induite sur la conductivité normale:

$$\langle \Delta \sigma \rangle = q(\mu_n + \mu_p) \langle \Delta p \rangle.$$

Cette dernière technique a seule été employée.

Le calcul des modes de décroissance se fait à partir de l'équation de diffusion. Nous avons employé une technique de transformée de Laplace, avec les hypothèses suivantes:

- a) on peut définir une durée de vie, la même pour les deux types de porteurs. Ceci implique un faible taux d'injection;
- b) ce sont uniquement les phénomènes de diffusion et de recombinaison des porteurs qui influent sur les concentrations, à l'exclusion de tout effet de piégeage;
- c) les champs électriques sont négligeables;
- d) l'échantillon est mince, c'est-à-dire une de ses dimensions a est petite devant les deux autres b et c ; le problème peut donc être traité comme unidimensionnel;
- e) la génération de porteurs est uniforme en volume (injection par des électrons de parcours supérieur à l'épaisseur de l'échantillon, ou par de la lumière infra-rouge peu absorbée).

L'impulsion d'injection est supposée très brève, et représentable par une fonction de Dirac.

Les hypothèses b et c impliquent qu'à tout moment les excès de concentrations des électrons et des trous ont la même valeur; les deux types de porteurs ont donc la même constante de diffusion D (mobilité

de porteurs minoritaires ou mobilité ambipolaire suivant le cas). On résout alors l'équation de diffusion pour un seul des types de porteurs :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{p}{\tau} + G(t, x).$$

On trouve que l'accroissement moyen $\langle \Delta p \rangle$ du nombre de porteurs est donné par :

$$\langle \Delta p(t) \rangle = G \tau e \cdot \sum_k \mathcal{R}_k e^{-t/\tau_k}$$

où $\mathcal{R}_k$ et τ_k sont des constantes à calculer numériquement pour chaque problème.

Dans le cas où la vitesse s de recombinaison en surface est faible, $\left(\frac{sa}{D} \ll 1\right)$, on a la bonne approximation suivante :

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau} + \frac{2s}{a} \quad \frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau} + \frac{4s}{a} + (2k)^2 \frac{\pi^2 D}{a^2} \quad k = 1, 2, 3 \dots$$

avec les amplitudes relatives :

$$\mathcal{R}_0 = 1 \quad \mathcal{R}_k = s^2 \frac{a^2}{2D^2} \frac{1}{k^4 \pi^4} \quad k = 1, 2, 3 \dots$$

On voit donc que, dans cette situation, les termes successifs décroissent extrêmement vite, et sont très faibles même pour des temps très courts.

En résumé, nous pouvons tirer de ces calculs les conclusions suivantes :

a) Très rapidement après l'excitation, c'est le mode le plus long qui impose sa décroissance, de type exponentiel.

b) La contribution de la surface à l'inverse de la durée de vie effective est toujours additive. Elle ne dépend pas de la durée de vie en volume. On peut toujours écrire :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau} + v(s, a).$$

Si on peut supposer les conditions de surface constantes pendant la durée de l'expérience, il est alors possible de séparer très aisément la variation de la recombinaison en volume. Ceci n'est pas le cas dans les expériences en régime permanent, où le terme de surface intervient de façon assez compliquée, en général, dans la grandeur mesurée (P. M. E., effet photovoltaïque). Pour le type d'expérience que nous avons en vue, la séparation possible de la contribution de la surface à la recombinaison était très utile.

c) On peut toujours estimer la contribution maximum de la recombinaison de surface d'après les dimensions géométriques de l'échantillon.

On définit un temps $\tau_D = \frac{a^2}{\pi^2 D}$ « temps de diffusion ». Si la constante de temps mesurée est τ_{eff} , la contribution de la surface est :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau} < \frac{1}{\tau_D}.$$

La connaissance de τ_D facile à calculer, pourra servir de guide au choix des échantillons.

Nous avons vu que $\Delta\sigma$, variation de conductivité après injection variait comme $e^{-t/\tau_{\text{eff}}}$.

Le procédé le plus simple pour mesurer $\Delta\sigma$ consiste à faire passer un courant constant I dans l'échantillon de longueur l et de section s et à mesurer la tension $V + \Delta V$ entre les extrémités de l'échantillon.

La variation de tension est : $\Delta V = \frac{\Delta\sigma}{\sigma^2} \frac{II}{s}$. On voit donc que, à taux d'injection constant, le signal est d'autant plus grand que le cristal est plus résistant et que la densité de courant est plus grande. La mesure des durées de vie dans les cristaux de haute résistivité conduit donc à des signaux faibles. Dans les cristaux de haute résistivité, le signal est intense, mais il faut bien s'assurer que le terme de modulation de résistance de l'échantillon $\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)$ reste assez faible pour que la relation précédente soit valable.

Il faut aussi s'assurer que, pendant la durée de la mesure, les porteurs n'ont pas été balayés hors de l'échantillon par le champ électrique. On supposera que l'injection se fait sur toute la surface de cristal, la distribution des porteurs injectés est donc homogène au début sur la longueur l ; cette distribution décroît en $\exp(-t/\tau_{\text{eff}})$, et se déplace sous l'action du champ électrique E , avec la vitesse μE ; (μ est ici la mobilité des porteurs minoritaires); à un instant t après l'injection, la fraction $\mu Et/l$ a disparu du cristal. Ceci conduit à une loi de décroissance de la conductivité en :

$$e^{-\frac{t}{\tau}} \left[1 - \frac{t}{t_p} \right]$$

où t_p est un temps de transit :

$$t_p = \frac{l}{\mu_p E} = \frac{1}{\mu_p} \frac{ls}{I} = \frac{1}{\mu_p} \frac{l^2}{RI}.$$

La courbe de décroissance reste pratiquement une exponentielle tant que $t_p < \frac{\tau}{10}$.

III. — Emploi de l'accélérateur Van de Graaff. Description des expériences.

Nous ne décrirons que le dispositif expérimental employé pendant la dernière série d'expériences (déc. 1957).

1) **Accélérateur Van de Graaff.** — La machine, construite par High Voltage Engineering Co., peut délivrer un faisceau d'électrons d'énergie maximum 2 MeV, d'intensité maximum 250 μ A. A 2 MeV, la focalisation du faisceau est assurée sur un cercle de 1,5 cm de diamètre, sans bobines de focalisation. L'énergie du faisceau est stabilisée à environ 1 p. 100 et mesurée à 5 p. 100 par un voltmètre rotatif. L'intensité n'est pas stabilisée, elle se règle en faisant varier le chauffage de la cathode. Dans toutes les expériences nous avons constaté sur la cible une assez importante instabilité du faisceau, se traduisant par des oscillations du courant de cible et du signal sur l'échantillon (photoconductivité ou effet photovoltaïque); la fréquence de ces oscillations s'échelonne entre 2 c/s et 400 p/s, avec un taux de modulation pouvant atteindre 50 p. 100. Une étude détaillée a montré, par l'emploi d'écrans convenablement disposés, que ces oscillations proviennent de fluctuations en position, et non en intensité, du faisceau. On peut les attribuer à des champs magnétiques parasites, à une fluctuation des tensions de focalisation, introduite soit par des oscillations du système de charge (peigne, courroie), soit par des oscillations parasites du système de stabilisation de la tension. Il n'a pas été possible de supprimer cette fluctuation du courant, ce qui a introduit quelques difficultés dans les mesures du flux et des durées de vie; en outre les expériences du type « P. M. E. » ou « électron-voltaïque », où l'on mesure un signal continu proportionnel à l'intensité du faisceau, ont été très fortement perturbées par cette instabilité. Comme nous l'avons déjà signalé, c'est un avantage important des mesures de durée de vie en impulsions, que de ne dépendre que faiblement de la stabilité du faisceau.

Ces instabilités ont été beaucoup plus gênantes lorsque nous avons essayé de travailler à basse énergie entre 300 et 600 keV pour la détermination du seuil de l'effet des radiations sur le germanium. L'accélérateur est prévu par le constructeur pour travailler au-dessus de 700 keV; il est possible en diminuant considérablement l'intensité du faisceau d'abaisser l'énergie à 300 keV, mais le fonctionnement est trop instable pour qu'on puisse obtenir des mesures satisfaisantes. A 700 keV on obtient un effet de dégradation de la durée de vie; à des énergies inférieures les fluctuations masquent complètement cet effet, s'il existe.

2) **Générateur d'impulsions.** — Pour la mesure des durées de vie nous avons été conduit à moduler en impulsions le faisceau du l'accélérateur. Le procédé employé consiste à garder la cathode de l'accélérateur bloquée à + 300 V par rapport à la première électrode de focalisation et à la débloquent par des impulsions négatives de 400 V, durant 0,5 μ sec. Il a donc fallu placer dans l'électrode haute tension un générateur d'impulsions ayant ces caractéristiques ⁽¹⁾ (fig. 2). A la sortie de

⁽¹⁾ Je remercie M. Alon et M. Durand pour la conception et la réalisation de ce générateur, délicat à construire en raison du faible encombrement et de la haute sécurité de fonctionnement nécessaires.

l'accélérateur les impulsions transportent de 1 à 2 mA crête pendant 0,5 μ sec, soit environ 3×10^9 électrons, avec un temps de descente de 0,1 μ sec, et une fréquence de répétition de 230 c/s. Pour observer la forme de l'impulsion on arrête le faisceau dans un cylindre de Fara-

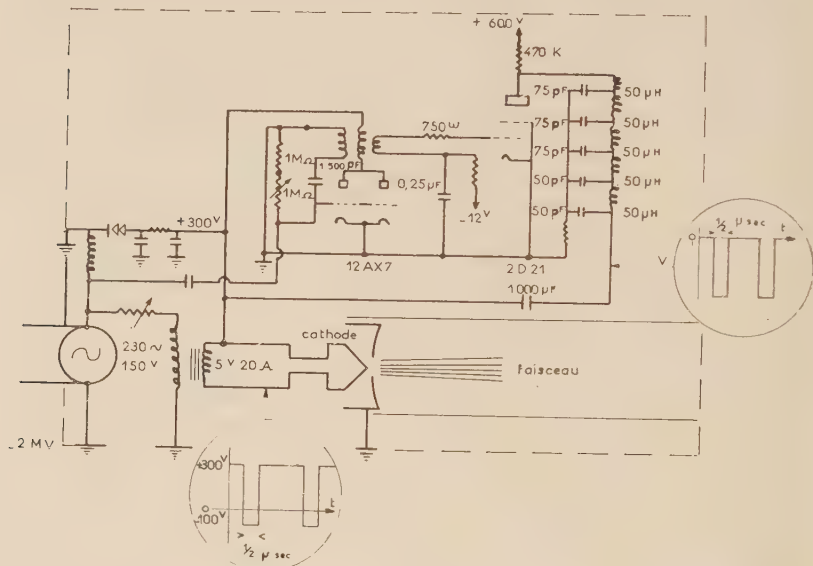


Fig. 2. — Electrode haute tension du Van de Graaff.
Générateur d'impulsions et cathode.

day, relié à la terre par une résistance de 50 Ω , et on examine sur l'oscillographe la tension aux bornes de cette résistance. La brièveté de l'impulsion et surtout son faible temps de descente permettent de mesurer les durées de vie jusqu'à 0,3 μ sec. Le courant moyen du faisceau est évidemment réduit en proportion (0,1 μ A moyen) mais il faut de toute façon être sûr que, pendant les périodes de mesure de durée de vie, le flux est assez faible pour ne pas causer de déplacements en nombre appréciable.

3) **Chambre d'irradiation. Porte-échantillon.** — L'échantillon est bombardé sous vide, pour plusieurs raisons : difficultés de mesurer le courant du faisceau dans l'air en raison de l'ionisation, instabilité de la vitesse de recombinaison de surface, en grande partie à cause de la création d'ozone par le faisceau, enfin mauvais contrôle de la température.

Les bombardements ont donc été effectués dans une chambre d'irra-

diation qui prolonge le corps de l'accélérateur. Cette chambre est séparée de l'accélérateur par une fenêtre d'aluminium mince ($50\text{ }\mu$) et est évacuée séparément (fig. 3).

L'échantillon est fixé sur une tige massive de cuivre qui sort de la chambre d'irradiation et plonge dans un bain à température constante

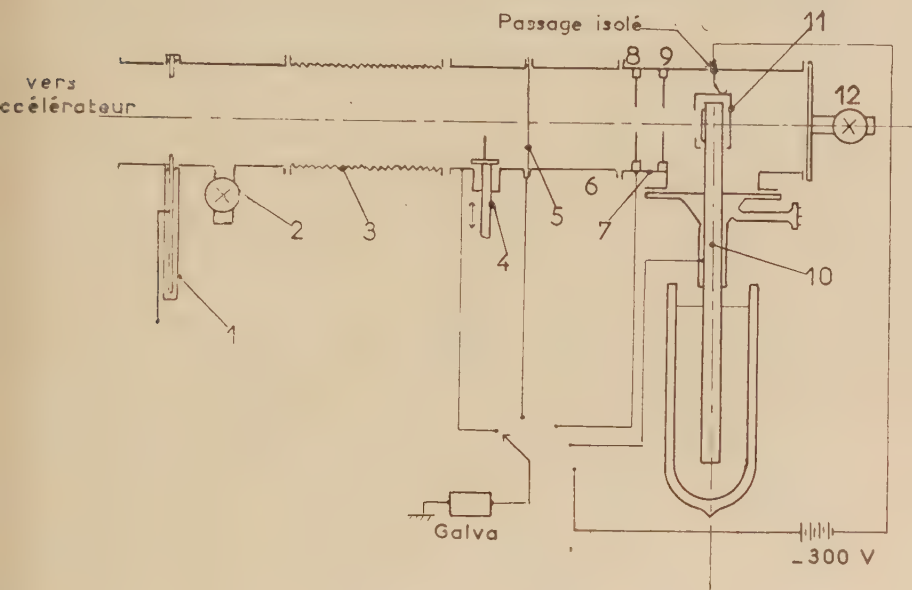


Fig. 3. — Dispositif expérimental pour bombardement à 2 MeV.

1° vanne à vide ; 2° robinet de dégrossissage du vide ; 3° raccord souple ; 4° obturateur électropneumatique ; 5° fenêtre ; 6° raccord ; 7° chambre de cible ; 8° et 9° diaphragmes ; 10° cible et porte-cible ; 11° écran à -300 V ; 12° robinet à vide.

(glace, azote liquide, etc.). Le porte-échantillon est raccordé à la chambre de cible par un manchon en acier inoxydable assurant l'isolement thermique ; en même temps, il est isolé électriquement du reste de l'appareillage et peut être relié à la terre à travers un galvanomètre, qui indique le courant frappant la cible.

4) **Fenêtre.** — Elle a comme premier rôle de séparer l'accélérateur de la chambre d'irradiation, pour permettre le démontage de celle-ci sans faire rentrer d'air dans l'accélérateur.

D'autre part la diffusion des électrons dans l'aluminium de la fenêtre a pour effet de rendre le faisceau divergent et par conséquent d'améliorer son homogénéité. Avec l'épaisseur utilisée de $50\text{ }\mu$, on trouve que

la répartition d'un faisceau monocinétique d'électrons de 2 MeV est homogène à mieux de 10 p. 100 dans un cône de 5° de demi-angle au sommet, ce qui assure un bombardement homogène sur un cercle de 3 cm de diamètre, à 15 cm de distance de la fenêtre. Nous avons vérifié cette homogénéité en remplaçant la cible par un papier héliographique, qui a été blanchi uniformément sur un cercle de 4 cm de diamètre. La perte d'énergie était négligeable, environ 30 keV. Enfin, par cette dispersion, les fluctuations de position du faisceau sont atténuées sur l'échantillon.

En contrepartie, l'intensité du courant bombardant l'échantillon est fortement réduite par rapport à l'intensité transportée par le faisceau. A 2 MeV la réduction par un facteur 10 est sans importance car le courant moyen utilisé pour bombarder les échantillons est au maximum de 0,1 μ A. Par contre à plus basse énergie ce rapport augmente fortement, et pour les essais de recherche du seuil nous avons dû supprimer la fenêtre.

5) Mesure du courant du faisceau. — A la sortie de la fenêtre le faisceau fortement divergent est limité par trois diaphragmes successifs, dans lesquels sont découpées des ouvertures de 15×5 mm, aux dimensions des échantillons. Le dernier diaphragme enveloppe complètement le porte-échantillon et est porté à un potentiel de -300 V par rapport à celui-ci, repoussant ainsi les électrons secondaires de faible énergie émis par l'échantillon (fig. 3).

Le courant retournant du porte-échantillon à la terre est donc dû uniquement aux électrons qui s'arrêtent dans l'échantillon ou, après avoir traversé l'échantillon, dans le porte-cible. On voit donc que la mesure du courant de retour ne tient compte que des seuls électrons efficaces pour produire des déplacements.

On ne tient pas compte, en procédant ainsi, des électrons rétrodiffusés — 10 p. 100 environ. Il n'est pas certain que la correction soit de cet ordre de grandeur, car la rétrodiffusion se fait avec une faible perte d'énergie, et les électrons rétrodiffusés ne créent donc que peu de déplacements dans le cristal. Les autres erreurs expérimentales sont telles qu'il est inutile de pousser plus loin la correction due à la rétrodiffusion.

La mesure du courant retournant du porte-échantillon à la terre s'effectue au moyen d'un galvanomètre. Le courant utilisé dans la plupart des expériences était de l'ordre de $4 \cdot 10^{-8}$ A/cm².

Pour mesurer le courant total transporté par le faisceau avant son passage par la fenêtre, on peut interposer sur son passage un obturateur en graphite de 2 cm d'épaisseur qui arrête totalement les électrons de 2 MeV, tout en donnant peu d'électrons secondaires ou rétrodiffusés. Les réglages de l'accélérateur peuvent se faire en observant le courant sur l'obturateur. Cette pièce, télécommandée par une valve

électropneumatique, permet aussi, en arrêtant le faisceau, de définir les temps d'irradiation à 1/2 seconde près. En effet, les réglages de l'accélérateur jusqu'aux valeurs désirées d'énergie et de courant demandent plusieurs minutes, et il faut éviter que le faisceau mal défini ne vienne heurter l'échantillon à ce moment.

Un contrôle des mesures d'intensité du courant de bombardement a été fait par une méthode calorimétrique :

On a mesuré l'échauffement de l'échantillon sous l'action du faisceau et on a cherché quelle puissance électrique il fallait dissiper par effet Joule dans l'échantillon pour obtenir le même échauffement. La valeur du courant ainsi déduite était en accord à 20 p. 100 près avec la mesure directe.

6) Préparation des échantillons. — Nous avons pris tous les échantillons ⁽¹⁾ de mêmes dimensions $15 \times 5 \times 1$ mm. L'épaisseur de 1 mm permet d'assurer une répartition relativement homogène des défauts créés. En contrepartie, elle conduit à une contribution importante de la surface à la recombinaison : le temps de diffusion est de 25 μ sec, il correspond à la valeur maximum de durée de vie efficace qu'on puisse mesurer sur un échantillon de 1 mm d'épaisseur dont les deux faces ont une recombinaison infinie ; avec $s = 1000$, on trouverait 100 μ sec. Ceci nous indique donc la nécessité d'un traitement de surface soigné, mais aussi d'une forte recombinaison en volume. Nous avons donc choisi des cristaux de durée de vie initiale relativement faible : 25 à 40 μ sec, de façon que la durée de vie efficace mesurée soit relativement peu affectée par l'état de la surface. La surface est préparée par plusieurs attaques, la dernière, avec la solution « CP 4 » (acides nitrique, fluorhydrique, acétique, brome) après soudure des contacts sur l'échantillon ; la surface est ensuite stabilisée par un séjour à l'air pendant 24 heures. On estime en effet, et nous l'avons constaté, qu'une surface attaquée au CP 4 est caractérisée par $s = 200$ cm/sec, mais est instable, et s remonte à 1000 cm/sec après 24 heures. On a contrôlé que pour chaque échantillon utilisé, la recombinaison était dominée par le volume plutôt que par la surface en mesurant τ après chaque traitement et en vérifiant que sa valeur dépendait peu du traitement de surface.

La préparation de chaque cristal comporte en outre la soudure des électrodes : une, ou deux, larges électrodes en cuivre, servant d'aménées de courant ; l'électrode de masse est vissée sur le porte-échantillon, de façon à assurer un bon contact thermique. Les autres électrodes,

(1) Nous remercions M. Fromageot, des « Lignes Télégraphiques et Téléphoniques », M. Garreta, de la Compagnie Générale de T. S. F., et M. Dreyfus-Alain, de la Compagnie Française Thomson-Houston, de nous avoir fourni les nombreux cristaux de germanium nécessaires pour cette étude.

sur le côté de l'échantillon, permettent les mesures de conductivité, et éventuellement d'effet Hall. L'échantillon est isolé de la barre de cuivre du porte-échantillon par une mince feuille de mica. Un fil de Constantan, soudé sur l'électrode de masse, permet la mesure de la température.

7) **Mesures ; déroulement de l'expérience.** — Pour chaque cristal, on mesure la durée de vie et la conductivité σ à la température de 0°C , en cours d'irradiation, le faisceau étant coupé, ou réduit, pendant chaque mesure. De plus, avant le bombardement, et pour une ou deux valeurs de N_B (nombre d'électrons ayant frappé l'échantillon), nous avons mesuré τ et σ , pour quelques cristaux en fonction de la température entre -180°C et $+20^\circ\text{C}$. Il est possible de faire ces mesures jusqu'à $+120^\circ\text{C}$, mais l'instabilité thermique des défauts empêche l'étude dans cette zone de température, sauf quand il s'agit d'étudier systématiquement la guérison par recuit.

Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure des durées de vie a été réalisé en fonction des remarques du chapitre précédent. Le courant parcourant l'échantillon était fourni par une pile de 10 V à 90 V, suivie d'une résistance variable entre $3 \cdot 10^6$ et 1 000 ohms, pour pouvoir adapter le circuit à la résistance de l'échantillon. Un milliampèremètre pouvait être intercalé dans le circuit. La variation de tension aux bornes de l'échantillon était amplifiée par un amplificateur de gain maximum 50, de bande passante 10^3 à $5 \cdot 10^6$ c/s assurant ainsi une bonne reproduction des signaux exponentiels à constante de temps comprise entre 500 μsec et 0,2 μsec ; les durées de vie que nous avons eu l'occasion de mesurer s'étagaient entre 100 et 0,3 μsec . La sortie de l'amplificateur était envoyée sur un oscillographe rapide (Ribet 252), passant de 20 c/s à 20 Mc/s. La mesure du temps de déclin du signal se faisait, de préférence au dépouillement d'une photographie, par comparaison directe de la courbe obtenue sur le tube cathodique avec une exponentielle connue, placée devant l'écran du tube. En ajustant la vitesse de balayage et l'amplification, on peut amener la courbe expérimentale à coïncider avec l'exponentielle connue; il suffit à ce moment de lire la vitesse de balayage pour en déduire la durée de vie. Cette méthode permet de mesurer une durée de vie en quelques secondes; on juge immédiatement des écarts par rapport au comportement exponentiel; l'introduction d'un retard au balayage permet d'éliminer les transitoires du début et de limiter la mesure à la région où le comportement exponentiel est atteint. Par contre la précision de la mesure est de l'ordre de 10 p. 100.

La conductivité, l'effet Hall sont mesurés par les techniques classiques: sondes de prise de potentiel sur l'échantillon, mesure des potentiels au pont ou avec un millivoltmètre à grande impédance.

Pendant que l'accélérateur est en fonctionnement, on mesure le cou-

rant sur la cible, on contrôle la température de la cible, et la répartition des courants de bombardement en divers endroits de la chambre de cible, sur les diaphragmes, la fenêtre, etc.

Toutes ces mesures sont faites à distance, dans la cabine de contrôle de l'accélérateur, protégée des rayonnements par un mur de béton. La chambre de cible est elle-même enfermée sous un blindage en plomb de 15 cm d'épaisseur (environ 1,5 tonne), déplacé par un pont roulant quand on a besoin d'accéder à l'échantillon. Enfin l'accès de la salle est interdit pendant le fonctionnement de l'accélérateur.

Pour cette raison, toutes les opérations permettant de passer d'une mesure à l'autre sont télécommandées par un système de relais. Il faut en effet éviter toute interférence entre les différents circuits : on débranche par exemple les thermocouples et les sondes de conductivité quand on mesure la durée de vie — pour éviter de capter des signaux parasites ou de charger l'amplificateur par des capacités dues à des cables inutiles — ou bien, pour mesurer le courant de cible, on coupe toute autre communication avec l'échantillon.

On dispose donc d'un système de mesure assez complexe, mais qui a donné entière satisfaction. Nous avons bombardé trente cristaux. Les résultats, que nous allons analyser dans la suite, proviennent d'une vingtaine d'entre eux.

IV. — Effets du bombardement sur les propriétés du germanium.

Résultats et Discussions.

Le principe de ces expériences consiste, comme nous l'avons déjà indiqué, à étudier, en fonction de la position du niveau de Fermi dans chaque échantillon, la variation relative de durée de vie due au bombardement et, à déduire, de l'ensemble de ces expériences, les informations sur les centres de recombinaison introduits par les électrons. On est donc conduit à analyser chaque courbe de variation de la durée de vie au cours du bombardement. D'autre part, on suit, pendant les expériences, la variation de conductivité ; l'étude de cette grandeur permet de connaître le nombre des centres accepteurs introduits par le bombardement, et dans la discussion, on cherchera si on peut identifier les centres de recombinaison et les centres accepteurs ; des mesures en fonction de la température fournissent des résultats complémentaires.

Nous allons analyser d'abord les résultats relatifs à la conductivité, puis étudier la cinétique de la variation de la durée de vie par le bombardement, enfin essayer de caractériser le centre de recombinaison.

La plupart des expériences ont été effectuées à 0° C, avec une énergie de bombardement de 2 MeV.

I. — Variation de la conductivité par le bombardement.

1) Pour les échantillons que nous avons étudiés, le niveau de Fermi initial était situé à 0° C entre 0,2 eV au-dessus du milieu de la bande interdite (n , 0,3 ω -cm) et 0,15 eV au-dessous (p , 0,6 ω -cm). Par conséquent, les seuls niveaux susceptibles de faire varier les concentrations électroniques sont les deux niveaux supérieurs « S_1 » et « S_2 », à 0,2 eV sous la bande de conduction, et 0,24 eV au-dessus de la bande de valence ; les niveaux S_3 et S_4 , très proches de la bande de valence (0,07 eV et 0,02 eV) ne jouent aucun rôle, sauf peut-être à basse température dans les échantillons p de haute conductivité (fig. 1).

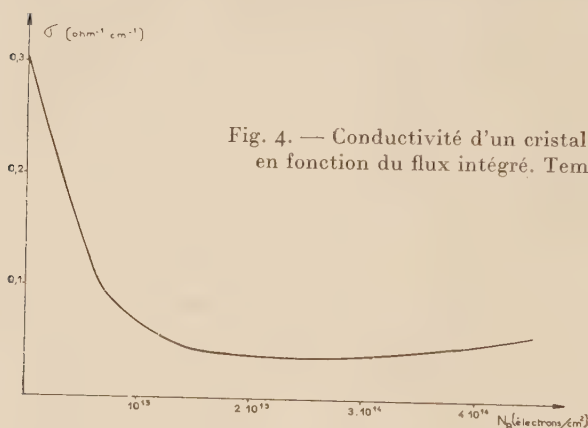


Fig. 4. — Conductivité d'un cristal de germanium n en fonction du flux intégré. Température 0° C.

On doit donc voir apparaître, par le bombardement, des accepteurs, diminuant la conductivité du germanium n , augmentant celle du type p (fig. 4). Le comportement de tous les échantillons a été conforme à la théorie décrite page 22.

Un deuxième facteur qui peut influencer la conductivité est la variation de mobilité. N'ayant pu faire de mesure d'effet Hall en cours de bombardement, nous n'avons pas de moyen d'apprécier la mobilité. Cependant d'après certains auteurs (1) les variations de mobilité pour les doses que nous avons employées sont négligeables à température ordinaire. A basse température, où la diffusion par les centres chargés est supérieure à la diffusion par le réseau, on doit s'attendre à une influence du bombardement plus marquée. Cleland, Crawford et al. (12) ont observé dans le germanium n d'importantes variations de mobilité en dessous de 150° K, pour des doses supérieures à $5 \cdot 10^{15}$ neutrons rapides par centimètre carré. On a peu d'informations sur l'effet des électrons rapides, mais ils ont certainement moins d'action que les neutrons sur la mobilité, car les défauts qu'ils produisent sont plus

localisés. Dans toute la discussion qui suit, nous admettrons que le bombardement n'a pas influencé la mobilité.

Pour un échantillon de type n , on calcule les densités de porteurs en résolvant en n la relation habituelle :

$$\sigma = q \left(\mu_n n + \mu_p \frac{n_i^2}{n} \right)$$

où n_i , densité intrinsèque de porteurs et les mobilités μ_n et μ_p ont été calculées pour 0° C, à partir des valeurs indiquées par Burstein et Eggli (10).

$$n_i = 0,45 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$$

$$\mu_n = 4 \cdot 150 \text{ cm}^2/\text{V-sec} \quad \mu_p = 2 \cdot 260 \text{ cm}^2/\text{V-sec}.$$

En particulier, dn/dN_B , nombre d'électrons par centimètre cube enlevés par électron incident (par centimètre carré) se déduit de la variation de conductivité $d\sigma/dN_B$ par :

$$\frac{dn}{dN_B} = \frac{1}{q\mu_n} \frac{dN_B}{dN_t} \times \frac{1}{1 - \frac{\mu_p p}{\mu_n n}} \quad (\text{IV-1})$$

où le second terme $\left(1 - \frac{\mu_p p}{\mu_n n}\right)^{-1}$ n'est différent de 1 que pour des échantillons presque compensés ($n \simeq p \simeq n_i$). Le calcul est identique pour un échantillon de type p .

Les valeurs de n et de dn/dN_B permettent d'obtenir N_t , nombre de centres accepteurs et le coefficient dN_t/dN_B , nombre de centres créés par centimètre cube par électron incident par centimètre carré.

La neutralité électrique du cristal s'écrit, d'après I-2 :

$$n - p = N_D - N_t \left(1 + \frac{n_1}{n}\right)^{-1} - N_t \left(1 + \frac{n_2}{n}\right)^{-1} \quad (\text{IV-2})$$

où l'on a posé : N_D , nombre de donneurs chimiques non compensés (pour un cristal p , on écrit $N_D = -N_A$, N_A nombre d'accepteurs).

$$n_{1,2} = \gamma_{1,2} N_c \exp - \frac{E_c - E_{t_{1,2}}}{kT}$$

N_c densité effective d'états dans la bande de conduction,

E_c énergie du bas de la bande de conduction,

$E_{t_{1,2}}$ énergie de l'état S_1 ou S_2 des centres,

$\gamma_{1,2}$ poids statistique de l'état S_1 ou S_2 .

$N_t \left(1 + \frac{n_1}{n}\right)^{-1}$ et $N_t \left(1 + \frac{n_2}{n}\right)^{-1}$ représentent donc le nombre de centres non occupés dans l'état 1 ou l'état 2 ; sans erreur appréciable, on prendra dans la suite $\gamma = 1$, alors qu'en réalité on a $\gamma = 1$ ou $\gamma = \frac{1}{2}$ suivant le spin de l'état.

L'équation (IV-2) est du quatrième ordre en n ; cependant, elle prend des valeurs simples pour diverses situations.

a) Quand le niveau de Fermi est au-dessus de S_1 (cristal n de faible résistivité) $n > n_1 > n_2$: chacun des niveaux S_1 et S_2 peut piéger un électron :

$$n = N_D - 2N_t. \quad (IV-3)$$

Le bombardement enlève deux électrons par centre créé.

b) Le niveau de Fermi est sous S_1 , mais à plusieurs kT au-dessus du niveau de Fermi intrinsèque E_i .

$$n = N_D - N_t - N_t \left(1 + \frac{n_1}{n}\right)^{-1} \quad (IV-4)$$

le nombre d'électrons enlevés tombe de 2 à 1.

c) La compensation se produit pratiquement pour $N_t = N_D$.

Pour ceux des échantillons bombardés où l'on a pu observer des variations de résistivité, on se trouvait dans le cas (b). La chute de conductivité et la compensation ont été observées. Cependant, on ne peut pas utiliser la valeur de N_B amenant à la compensation pour en déduire (N_t/N_B) ; le minimum de conductivité (qui en toute rigueur correspond à $n = (\mu_p/\mu_n)\rho$, et non à $n = p$) est très aplati (fig. 4) principalement en raison des hétérogénéités, soit existant initialement dans l'échantillon, soit dues au bombardement; en effet comme l'énergie des électrons rapides varie dans la traversée du cristal, la section efficace de déplacement n'est pas constante; il en résulte que la densité des nouveaux centres n'est pas uniforme.

2) **Mesure du nombre d'accepteurs ; efficacité du bombardement.** — Pour déterminer dN_t/dN_B , l'étude de dn/dN_B au début du bombardement est plus sûre : l'équation (IV-2) donne :

$$-\frac{dn}{dN_B} = \frac{dN_t}{dN_B} \left(1 + \frac{p}{n}\right)^{-1} \left[\left(1 + \frac{n_1}{n}\right)^{-1} + \left(1 + \frac{n_2}{n}\right)^{-1} \right] \quad (IV-5)$$

ou :

$$-\frac{dn}{dN_B} = \frac{dN_t}{dN_B} \left(1 + \exp \frac{-2\zeta}{kT}\right)^{-1} \left[\left(1 + \exp \frac{\epsilon_1 - \zeta}{kT}\right)^{-1} + \left(1 + \exp \frac{\epsilon_2 - \zeta}{kT}\right)^{-1} \right]$$

où ϵ_1 , ϵ_2 , ζ sont les énergies de S_1 , de S_2 et du niveau de Fermi comptées à partir de E_i .

On a porté dans le tableau I les valeurs correspondant à quatre échantillons différents :

TABLEAU I

Échantillon	Résistivité (ω cm à 0° C)	ζ (eV, à 0° C)	$\frac{dn}{dN_t}$ calculé	$\frac{dn}{dN_B}$ observé	$\frac{dN_t}{dN_B}$
5 265 K	0,21	0,175	1,86	0,85 à 1	0,46-0,54
3,8 C	2,7	0,115	1,30	0,57	0,44
3,8 A	3,4	0,110	1,25	0,53	0,41
50 Q	11,8	0,08	1,12	0,51	0,48

On prendra donc $dN_t/dN_B = 0,50 \pm 0,05$ et cette valeur sera supposée constante pour tous les échantillons d'épaisseur 1 mm, bombardés à 0° C par des électrons monocinétiques d'énergie 2 MeV.

3) **Sections efficaces de déplacement.** — On peut tirer de cette valeur de dN_t/dN_B la section efficace d'une création d'un centre par un électron rapide ; on trouve 11 barns ⁽¹⁾. Cette valeur est petite devant les valeurs calculées par la formule de Mott-Rutherford soit 45 barns à 2 MeV et 15 barns à 1 MeV. En prenant pour valeur moyenne de la section efficace dans l'échantillon la moyenne de ces deux valeurs qui correspondent à l'énergie initiale des électrons et à leur énergie moyenne après traversée de 1 mm de germanium, on trouverait 30 barns.

Le désaccord est encore accru si l'on tient compte de la création d'atomes déplacés secondaires engendrés par l'atome primaire. Celui-ci a en effet une énergie moyenne comprise entre 188 eV (pour 2 MeV) et 63 eV (à 1 MeV). On trouverait donc un nombre moyen d'atomes déplacés compris entre 2 et 1 par déplacement primaire, d'après les formules données par Seitz et Koehler (3). On a donc un désaccord par un facteur six. Il faut en chercher l'explication dans la guérison des défauts à température ordinaire. Nous retrouverons des preuves directes de cette guérison par la suite.

4) **Étude de la concentration des porteurs en fonction de la température.** — Comme nous n'avons mesuré que la conductivité, il est assez difficile d'en déduire des valeurs exactes du nombre de porteurs, après bombardement, en fonction de la température. La variation de la mobilité avec la température, même si elle est bien connue, masque la variation du nombre de porteurs. Le comportement de tous les cristaux a cependant été conforme aux modèles connus (9). Nous examinerons un cas caractéristique, celui du cristal 7,85-J. (fig. 5).

Cet échantillon a été bombardé à la température de l'air liquide et a reçu 3×10^{14} électrons par centimètre carré. La résistivité initiale à 0° C, était de 11,5 ohms-centimètre, correspondant à $n = 1,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. L'étude de la résistivité avant bombardement (courbe 1) indique un nombre constant de porteurs libres et une mobilité variant comme $T^{-1,66}$ de la température ordinaire jusqu'à 100° K. La mobilité « de réseau » est donc prédominante. Après bombardement à basse température, la résistivité a considérablement varié, comme on le voit sur la courbe 2 relevée au cours de la remontée vers la température ordinaire. L'échantillon est resté de type n . On remarque la bosse au passage à 180° K qui correspond au moment où le niveau de Fermi coïncide avec le niveau S_1 . En effet, si l'échantillon n'est pas trop près de la compensation, n passe, d'après l'équation IV-4, de $N_D - N_t$ à température

(1) 1 barn = 10^{-24} cm^2 .

ordinaire à $N_D - 2N_t$ à basse température ; les centres accepteurs sont ainsi tous ionisés deux fois. Quand la température baisse encore, la concentration électronique reste constante, égale à $N_D - N_t$ et les variations de la résistivité traduisent les variations de la mobilité avec la température. L'aplatissement de la courbe 2 pour $\frac{1000}{T} > 6$, par rapport à la courbe 1 suggère que la mobilité n'est plus régie par la diffu-

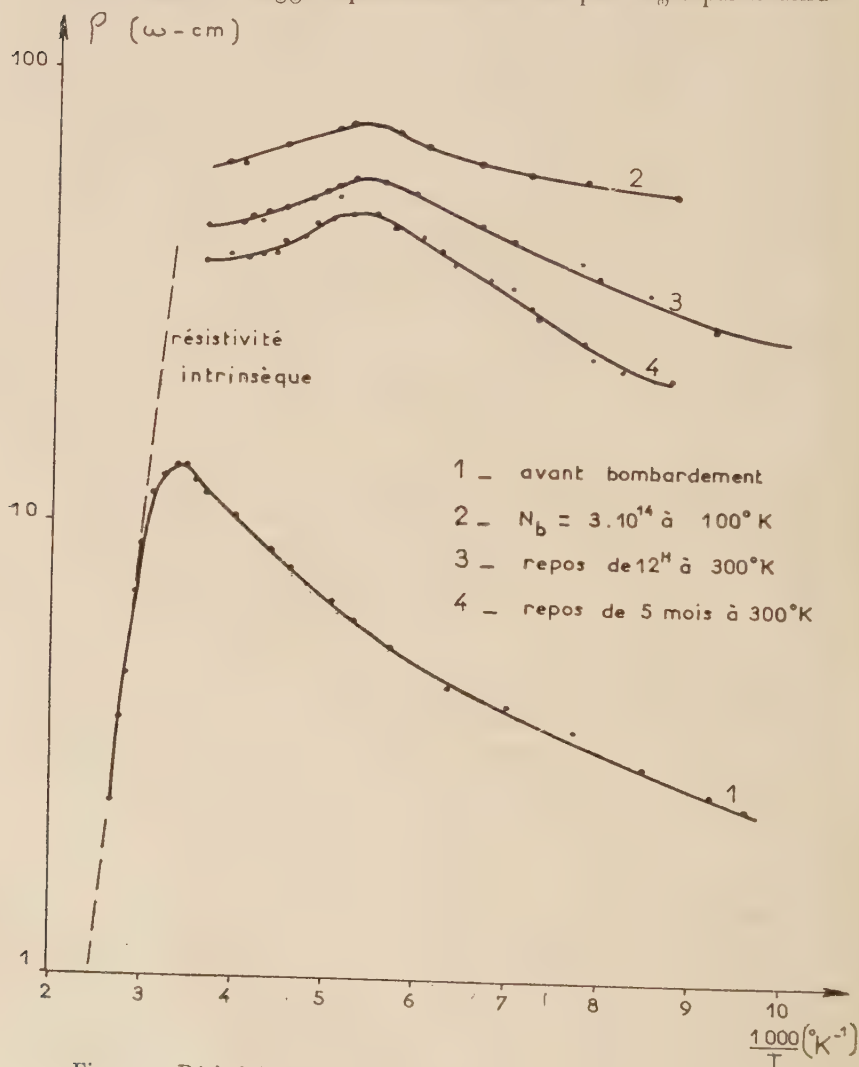


Fig. 5. — Résistivité du cristal 7,85 J en fonction de la température.

sion sur le réseau, mais par la diffusion sur les impuretés ionisées. Les courbes 3 et 4, obtenues après des repos de 12 heures, puis de six mois à température ordinaire, indiquent une légère guérison, mais la bosse qui correspond au passage du niveau de Fermi sur S_1 , subsiste. Par contre la région à basse température montre une courbure plus grande, indiquant que la mobilité de réseau reprend plus d'importance.

II. — Étude de la durée de vie : variation au cours du bombardement.

La représentation la plus commode, pour étudier la variation de la recombinaison en volume par irradiation, consiste à tracer la courbe de $\frac{1}{\tau}$, inverse de la durée de vie, en fonction du nombre total N_B d'électrons ayant frappé 1 cm^2 de surface du cristal.

Nous avons en effet remarqué que, sous cette forme, les contributions de la surface et du volume sont additives. D'autre part, si la durée de vie en volume est due à deux mécanismes indépendants (pièges d'origines différentes, recombinaison directe) leurs contributions à $1/\tau_{\text{eff}}$ sont additives. La seule interaction qui puisse exister entre eux se fait par l'intermédiaire de la position du niveau de Fermi : la concentration électronique sera diminuée par exemple, par l'introduction d'une grande quantité de pièges du type 2 ce qui, d'après la théorie de Shockley-Read, modifiera la durée de vie relative aux pièges 1. On pourra dans tous les cas écrire :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_B} + \nu_s \quad (\text{VI-6})$$

où τ_0 est la durée de vie en volume du cristal avant bombardement.

ν_s est le terme de surface calculé précédemment (chap. II).

$1/\tau_B$ est le terme de recombinaison dû aux centres introduits par le bombardement ; τ_B a les dimensions d'un temps.

En première approximation $1/\tau_B$ est proportionnel au nombre N_t de piège dû au bombardement, quand N_t est faible. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \left(\frac{1}{\tau_0} + \nu_s \right) = \Delta \left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \right) = C^t \times N_t.$$

Si l'on fait les hypothèses que N_t est proportionnel au nombre d'atomes déplacés, qu'on peut l'identifier avec le nombre de centres accepteurs déterminé précédemment (p. 40), enfin, qu'en l'absence de guérison, ce nombre est proportionnel à $N_B M_B$, on voit que $1/\tau_{\text{eff}}$ devrait varier linéairement avec N_B .

Pour tous les cristaux bombardés, nous avons donc tracé des courbes $1/\tau_{\text{eff}}$ en fonction de N_B . La figure 6 montre ces courbes pour trois cristaux, un de type p , deux de type n , l'un de forte résistivité, l'autre de faible résistivité. On constate que la linéarité supposée est loin d'être

vérifiée ; il en a été ainsi pour la grande majorité des échantillons, et l'on a constaté que les écarts à la linéarité sont d'autant plus grands que le cristal de type n est plus résistant, et conduisent même à des inversions du sens de variation : la durée de vie passe par un minimum, puis quand on continue le bombardement, augmente jusqu'à un maximum, et reprend ensuite la décroissance attendue (fig. 15).

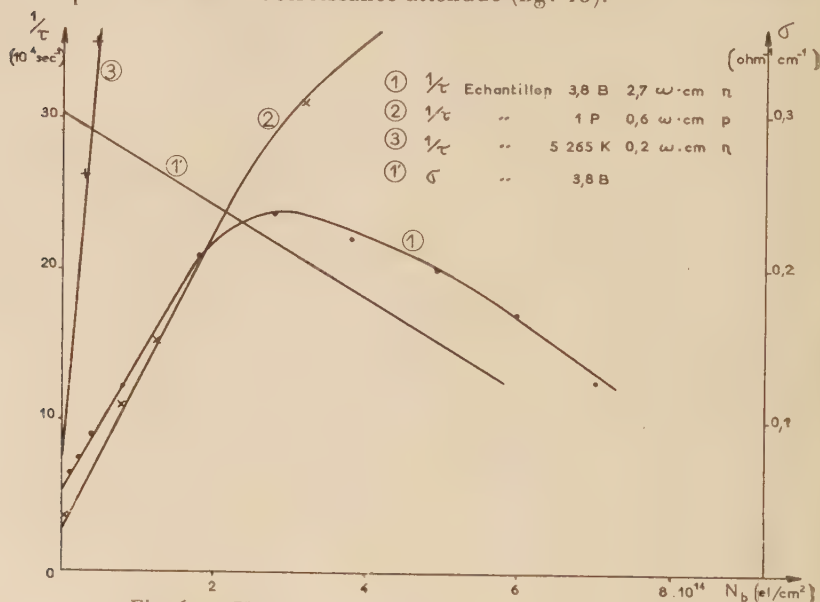


Fig. 6. — Variation de la durée de vie par irradiation.

Diverses explications possibles de ce comportement anormal semblent pouvoir être rejetées :

a) Non-homogénéité du spécimen : dans le cas d'un spécimen épais, la durée de vie, après bombardement, variera suivant la profondeur dans l'échantillon, en raison de la non-homogénéité de création des défauts. A l'extrême, si l'on suppose l'épaisseur a du spécimen supérieure au parcours efficace r des électrons (on définira ce parcours efficace comme étant la distance parcourue dans le germanium pour que l'énergie des électrons incidents tombe de 2 MeV à l'énergie de seuil E_i , 300 ou 600 keV), il reste une région d'épaisseur $(a - r)$ non perturbée, où la durée de vie garderait sa valeur initiale. On peut alors rechercher la valeur de la durée de vie efficace dans cette région, supposée isolée, avec les conditions aux limites suivantes : sur la face extérieure ($x = a$), il existe une vitesse de recombinaison s ; à l'interface ($x = a - r$), la recombinaison dans la région bombardée joue le rôle d'une vitesse de recombinaison de surface, infinie si la durée de vie est nulle dans cette

région. Le problème a été traité au chapitre II : la durée de vie efficace est limitée par le temps de diffusion, et atteint une valeur limite égale à $(a-r)^2/\pi^2 D$, qui serait de l'ordre de 10 μsec pour $a=2$ mm, $r=1,4$ mm. On obtient donc dans ces conditions la valeur-limite de la durée de vie observée pour l'ensemble de l'échantillon.

Nous avons effectivement, dans les premières expériences, observé une saturation de l'effet du bombardement sur des cristaux épais (2 à 2,5 mm) ; la durée de vie restait supérieure à une valeur, comprise entre 25 et 10 μsec .

Pour les échantillons minces étudiés par la suite, cet effet semble exclu ; d'autre part, il ne peut expliquer qu'une saturation, et non un changement du signe de variation. Il reste néanmoins qu'à un degré moindre, le manque d'homogénéité de la durée de vie dans l'échantillon peut conduire à un mode de décroissance complexe ; un calcul fait par P. André, montre que pour un échantillon mince la constante de temps mesurée par la photoconductivité correspond à la valeur de la durée de vie au milieu de l'épaisseur du cristal.

b) Une guérison spontanée au cours d'un bombardement prolongé rendrait erronée l'hypothèse de la proportionnalité de N_t à N_B ; si la guérison est rapide, un état de régime pourrait s'instaurer, conduisant à une saturation de l'effet de bombardement. Là encore, cet effet ne peut pas expliquer l'existence d'un minimum de durée de vie, et d'un changement du sens de variation de celle-ci. Il est cependant certain que la guérison existe, et elle doit jouer un rôle dans la courbure vers le bas la courbe représentant $1/\tau$ en fonction de N_B .

c) Un effet de surface n'est pas exclu ; la recombinaison en surface est certainement affectée par le bombardement : ce phénomène est probablement de nature « chimique », absorption ou désorption d'impuretés sous l'action des électrons rapides.

Cependant nous nous sommes toujours placés, comme nous l'avons indiqué, dans des conditions où la contribution de la recombinaison en surface était faible dès le début de l'irradiation. La valeur de la durée de vie, au moment où elle atteint son minimum dans le cours de l'irradiation est telle qu'une variation importante de la vitesse de recombinaison de surface a un effet négligeable ; dans l'exemple de la figure 6 cette valeur minimum de τ est 4 μsec ; si s passait de l'infini à zéro, τ ne croîtrait que jusqu'à 5 μsec , alors que la croissance après le minimum amène τ à 9 μsec . Cette croissance ne peut donc s'expliquer que par un effet de volume.

L'interprétation de ce comportement anormal doit être cherchée dans la variation du niveau de Fermi au cours du bombardement par l'introduction des centres accepteurs discutés précédemment. On remarque en effet sur la figure 6 que la conductivité de l'échantillon 3,8-B a notablement varié quand le sens de variation de $1/\tau$ s'inverse. Le niveau de

Fermi varie donc et, pour un échantillon n , se déplace vers le milieu E_i de la bande interdite. D'après la théorie de Shockley-Read, la durée de vie, à nombre de centres de recombinaison constant, est d'autant plus grande que le niveau de Fermi est voisin de E_i : le degré d'occupation des pièges varie fortement et diminue leur efficacité statistique. Cet effet peut s'opposer efficacement à l'introduction des pièges en nombre croissant et peut donc conduire à l'inversion observée du sens de variation de $1/\tau$.

Conformément à ce modèle, les échantillons de type n peuvent donner lieu à cet effet, et pour une dose d'irradiation d'autant plus faible qu'ils sont plus résistants.

Pour les échantillons de type p , la situation dépendrait fortement de leur conductivité initiale : un échantillon p de forte résistivité diminuée de résistivité par le bombardement à température ordinaire, jusqu'à atteindre $1,6 \omega\text{-cm}$: l'effet dû à la variation du niveau de Fermi s'ajoutera à l'accroissement des centres de recombinaison, la variation de $1/\tau$ avec N_B devrait présenter une concavité vers le haut. Au contraire un échantillon p de plus faible résistivité tendrait vers la même valeur-limite de $1,6 \omega\text{-cm}$ et l'on retrouverait le même effet que pour un échantillon n , mais très peu marqué. Nous n'avons pas disposé d'assez d'échantillons p pour étudier leur comportement de ce point de vue : les seuls échantillons p bombardés avaient une résistivité de $0,6 \omega\text{-cm}$, qui n'a pas varié au cours du bombardement, si bien que la légère concavité vers le bas manifestée par la courbe relative à l'échantillon 1-P (fig. 6) doit plutôt être attribuée à la guérison spontanée.

Remarquons aussi que le déplacement du niveau de Fermi modifie $1/\tau_0$, recombinaison par les pièges existant avant bombardement. En général cette croissance passera inaperçue, $1/\tau_0$ étant déjà faible devant $1/\tau_B$ au moment du maximum de ce dernier, et on verra que les variations de $1/\tau_B$. Cependant, une expérience d'effet « électron-voltaïque », que nous décrirons plus loin, indique que la durée de vie peut remonter très largement au-delà de la valeur initiale (fig. 15), dans le cas d'un bombardement de l'air liquide, où la durée de vie initiale τ_0 était déjà faible et par conséquent du même ordre que τ_B .

Nous présenterons le calcul dans le cas d'un échantillon n . Comme le nombre N_t de pièges est du même ordre que le nombre n de porteurs, on utilise les formules de la théorie de Shockley-Read, avec la correction apportée par Sandiford (26) pour le cas des mesures de durée de vie en régime transitoire :

$$\left. \begin{aligned} \tau_p &= \frac{1}{\alpha_p N_t} \frac{n + n_1 + N_t \left(1 + \frac{n}{n_1}\right)^{-1}}{n + p + N_t \left(1 + \frac{n}{n_1}\right)^{-1} \left(1 + \frac{n_1}{n}\right)^{-1}} \\ \tau_n &= \frac{1}{\alpha_n N_t} \frac{p + p_1 + N_t \left(1 + \frac{n_1}{n}\right)^{-1}}{n + p + N_t \left(1 + \frac{n_1}{n}\right)^{-1} \left(1 + \frac{n}{n_1}\right)^{-1}} \end{aligned} \right\} \quad (IV-7)$$

Nous distinguons plusieurs cas :

a) Le niveau S_1 joue le rôle de centre de recombinaison, les niveaux S_1 et S_2 sont efficaces comme accepteurs.

Dans ce cas, $N_D > n \gg n_1$, et les formules précédentes donnent :

$$\tau = \frac{1}{\alpha_p N_t} \left(1 + \frac{n_1}{n} \right) + \frac{1}{\alpha_n n + N_t} \frac{n_1}{n}. \quad (\text{IV-8})$$

Tant que $n \gg n_1$, on peut écrire, d'après (IV-4) $n \simeq N_D - 2N_t$. On trouve alors que τ présente un minimum quand $n = (n_1 N_D)^{1/2}$, c'est-à-dire quand le niveau de Fermi est à mi-chemin entre le niveau de Fermi initial S_1 . D'après (IV-4), ceci se produit pour $N_t = \frac{1}{2} N_D$.

On remarquera que pour ce cas, les contributions de τ_p et τ_n sont sensiblement du même ordre de grandeur.

Ce cas ne s'est pas présenté dans une expérience : il correspond au bombardement d'un échantillon de très faible résistivité, ou au bombardement d'un échantillon n à basse température. Nous verrons cependant, à propos des effets « électron-voltaiques » un cas voisin.

b) Le niveau S_1 joue le rôle de centre de recombinaison, S_2 seul est efficace comme accepteur.

Il en résulte : $n < N_D < n_1$; on obtient :

$$\left. \begin{aligned} \tau_p &= \frac{1}{\alpha_p N_t} \left(1 + \frac{n_1}{n} \right) \\ \tau_n &= \frac{1}{\alpha_p N_t} \frac{\tau}{n} \left(1 + \frac{N_t}{n_1} \right)^{-1} + \frac{1}{\alpha_n N_t + N_1} \frac{1}{N_1} \\ n &\simeq N_n - N_t \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV-9})$$

Le terme en τ_p est la plus important, c'est lui qui donne lieu à un minimum de la durée de vie, pour :

$$n = \frac{1}{2} N_D \quad N_t = \frac{1}{2} N_D.$$

Ce cas est celui qui s'est présenté le plus souvent dans nos expériences. On vérifie bien, sur la figure 6 que le maximum de $1/\tau$ se produit après un bombardement qui a diminué de moitié la conductivité de l'échantillon 3,8-B.

c) Le niveau S_1 joue le rôle de recombinaison ; S_1 et S_2 ou S_2 seul sont accepteurs.

On a $n > n_2$, $p < p_2$:

$$\left. \begin{aligned} \tau_p &= \frac{1}{\alpha_p N_t} \left(1 + \frac{n_2}{n} \right) \\ \tau_n &= \frac{1}{\alpha_n n} \left(1 + \frac{p_2}{N_t} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV-10})$$

Le minimum de τ correspond au minimum du produit nN_t , il a lieu pour $N_D/2$; le nombre de centres introduits est alors $N_t = N_D/2$ si $N_D \ll n_1$ et $N_t = N_D/4$ si $N_D \gg n_1$.

Ce dernier cas, qui semble s'appliquer au silicium, a été traité par Wertheim (35).

En résumé, les cas *b* et *c* semblent très proches l'un de l'autre. le cas *a* se distingue d'eux par la plus grande variation de conductivité nécessaire pour atteindre le minimum de τ par le bombardement. On notera aussi que la remontée de la durée de vie, entre la dose qui fournit la valeur minimum de τ et celle qui amène à compensation, est beaucoup plus importante dans le premier cas.

On pourrait penser obtenir, par l'étude de la variation de $1/\tau$ en fonction de N_t , les renseignements que l'on obtiendrait en bombardant plusieurs cristaux de résistivités différentes, puisque la résistivité du cristal change continûment au cours de l'irradiation. Cependant, la présence d'un nombre de pièges grand devant le nombre de porteurs perturbe considérablement les phénomènes et rend leur interprétation difficile. D'autre part, on a pu voir, d'après les calculs précédents que le forme de la courbe représentant $1/\tau$ en fonction de N_t était peu sensible au modèle choisi pour expliquer la recombinaison ; pour ces raisons, nous avons jugé plus précis de faire les expériences avec des cristaux différents.

III. — Influence de la composition initiale du cristal bombardé.

Détermination des paramètres définissant les centres de recombinaison.

La méthode appliquée ici est analogue, dans son principe, à celle utilisée par Burton et al. pour étudier les centres de recombinaison introduits dans le germanium par des traces de nickel (9).

Nous supposons qu'on étudie la variation de la durée de vie dans les toutes premières phases du bombardement ; le nombre de pièges est alors faible, la formule de Shockley-Read s'applique :

$$\tau_B = \frac{1}{\alpha_p N_t} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \frac{1}{\alpha_n N_t} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0}. \quad (\text{IV-11})$$

En dérivant par rapport à N_t , on obtient :

$$\frac{d\left(\frac{1}{\tau_B}\right)}{dN_t} = \left[\frac{1}{\alpha_p} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \frac{1}{\alpha_n} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0} \right]^{-1}.$$

D'après la relation IV-6 :

$$\frac{d\left(\frac{1}{\tau_B}\right)}{dN} = \frac{d\left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}}\right)}{dN_t}.$$

Donc on pourra écrire :

$$\left[\frac{d\left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}}\right)}{dN_t} \right]_{N_t=0}^{-1} = \frac{1}{\alpha_p} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \frac{1}{\alpha_n} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0}.$$

Nous avons écrit précédemment $N_t = \lambda N_B$, et le coefficient λ a été déterminé expérimentalement, par l'étude de la conductivité pendant l'irradiation. L'hypothèse importante que nous allons faire consiste à identifier la densité des centres de recombinaison avec la densité des centres accepteurs. Cette hypothèse est probablement valable même si l'on admet que les deux types de centres sont de nature différente, mais sont dus à un même déplacement d'un atome du réseau. Cette hypothèse est certainement valable si l'on peut identifier les deux types de centres : le même défaut de réseau est alors centre accepteur et centre de recombinaison. Elle est par contre fausse si les mécanismes qui créent ou qui laissent subsister ces centres sont différents ; par exemple après un recuit, nous avons eu des preuves que les densités d'accepteurs et de centres de recombinaison variaient différemment ; nous reviendrons plus loin sur ce point (cf. chap. V).

Cependant, dans les conditions où nous nous sommes placés pour réaliser cette expérience, le bombardement a été léger, à température ordinaire, et la guérison n'a pas eu le temps d'affecter les distributions relatives. D'autre part les caractéristiques trouvées pour le centre de recombinaison, indépendamment de cette hypothèse, nous permettent de croire probable l'identité de ce dernier avec l'un des centres qui jouaient le rôle d'accepteurs.

Avec cette hypothèse, nous pourrions donc écrire :

$$\left[\frac{d\left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}}\right)}{dN_B} \right]_{N_B=0}^{-1} = \lambda^{-1} \left[\frac{1}{\alpha_p} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \frac{1}{\alpha_n} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0} \right]. \quad (\text{IV-12})$$

Si la recombinaison se fait par un processus de Shockley-Read les points représentant $[d(1/\tau)/dN_B]^{-1}$ en fonction de la position du niveau de Fermi se placeront donc sur une courbe analogue à celle prévue par ces auteurs (28).

Nous avons tracé une telle courbe, en traits pleins sur la figure 7, et nous y avons porté les points expérimentaux.

On constate que l'on obtient un accord satisfaisant. La recombinaison semble donc se produire par un processus de Shockley-Read.

La courbe théorique a été tracée avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} \lambda &= 0,5 \\ \alpha_p &= 3,5 \times 10^{-8} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^3 \\ \alpha_n &= 1,25 \times 10^{-9} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^3 \\ E_c - E_t &= 0,18 \text{ eV.} \end{aligned}$$

($E_c - E_t$ mesure la distance du bas de la bande de conduction au

niveau de recombinaison ; l'on a pris pour largeur de la bande interdite à 0° C 0,68 eV (10)).

Des valeurs de α_p et α_n , on peut tirer les valeurs des sections efficaces de capture des trous et des électrons par le piège. Ces sections efficaces σ_p et σ_n sont définies par :

$$\alpha_p = \langle v_p \sigma_p \rangle \quad \alpha_n = \langle v_n \sigma_n \rangle$$

où l'on a pris une valeur moyenne, pondérée sur tous les états de la bande de conduction, du produit des vitesses thermiques v_p , v_n par les sections efficaces σ_p , σ_n . A 0° C, on peut prendre $\langle v_p \rangle = 1,8 \times 10^{-7}$ cm sec⁻¹,

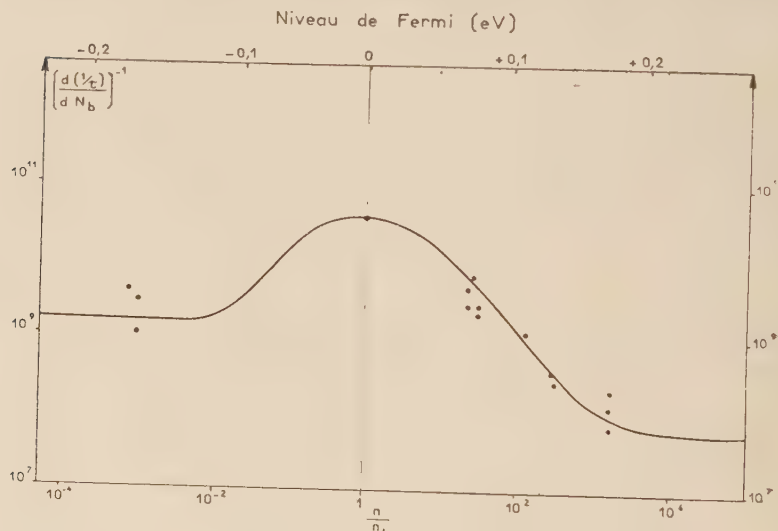


Fig. 7. — Influence de la position du niveau de Fermi sur la variation de la durée de vie.

$\langle v_n \rangle = 1,4 \times 10^7$ cm sec⁻¹, avec les valeurs des masses effectives déduites des expériences de résonance cyclotron (10) $m_n = 0,37 m_0$, $m_p = 0,55 m_0$. On obtient donc les valeurs suivantes des sections efficaces :

$$\alpha_p = 1,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad \alpha_n = 0,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

On notera que le choix de la position du niveau de recombinaison n'est pas unique ; la même courbe aurait pu être tracée, avec la même valeur des centres paramètres et avec :

$$E_t - E_v = 0,23 \text{ eV}$$

(E_v haut de la bande de valence).

D'autre part, la valeur de α_n , qui régit la recombinaison pour un cristal de type *p* est douteuse : nous n'avons que peu de points expéri-

mentaux avec des échantillons p . Il est toutefois certain que le bombardement affecte moins la durée de vie d'un cristal p que celle d'un cristal n de résistivité voisine, donc α_n est plus petit que α_p .

Nous n'avons, par les expériences décrites ci-dessus, aucun moyen direct de lever l'indétermination entre les deux positions possibles du niveau de recombinaison.

Cependant, les valeurs trouvées pour les sections efficaces, ainsi que l'étude de l'influence de la température sur la durée de vie peuvent aider à mieux définir le mécanisme de recombinaison.

Nous allons considérer trois modèles possibles : recombinaison par un seul type de centres à un seul niveau, recombinaison par un seul type de centres à plusieurs niveaux, recombinaison par deux types de centres indépendants.

1) Recombinaison par un seul type de centres à un seul niveau.

— L'analyse peut alors se faire complètement suivant le modèle de Shockley-Read, avec, si nécessaire, les corrections dues à Sandiford (éq. IV-7) quand la densité des centres est grande.

L'étude de τ en fonction de la température n'a pas donné les résultats attendus. Pour la majorité des cristaux étudiés, τ reste sensiblement constant quand la température varie de $+50^\circ$ à -50° C.

On peut expliquer ce phénomène en rappelant que ces mesures ont toutes été effectuées après un bombardement assez poussé — pour avoir une importante variation de durée de vie. Les formules (IV-7) doivent être appliquées. Si on considère un échantillon n , et si on suppose le niveau de recombinaison voisin de la bande de conduction, elles s'écrivent :

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_n + \tau_p & \tau_n &= \frac{1}{\alpha_n} \frac{1}{N_t + N_1} & \text{si } n < n_1 \\ \tau_p &= \frac{1}{\alpha_p N_t} \left(1 + \frac{n_1}{n} \right) & \tau_n &= \frac{1}{\alpha_n} \frac{1}{n} & \text{si } n > n_1. \end{aligned}$$

Le terme en τ_n reste sensiblement constant, tandis que τ_p décroît comme $\exp(-|E_c - E_t|/kT)$ quand la température baisse. La recombinaison est donc dominée par τ_n et on peut montrer qu'elle ne dépend guère de la température dans l'intervalle considéré (fig. 11).

Les conditions expérimentales que nous avons employées sont peu favorables à l'étude de τ en fonction de T : en effet, la faible pénétration des électrons impose, comme nous l'avons signalé, des échantillons minces, et de faible durée de vie initiale. Pour avoir une variation suffisante de τ , on est donc obligé de poursuivre le bombardement pendant longtemps, et on introduit une densité importante de centres. Au contraire, des expériences utilisant des rayonnements de grande pénétration — neutrons ou rayons γ — peuvent être faites avec des échan-

tillons épais, dans lesquels la variation relative de durée de vie sera importante pour un faible nombre de centres :

$$\left(\text{car } \Delta\left(\frac{1}{\tau}\right) = k\Delta N_b, \frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{\Delta(1/\tau)}{1/\tau} = \tau k\Delta N_b \right).$$

C'est ainsi que le groupe d'Oak Ridge (16) a pu mesurer la variation de τ avec T dans du germanium n bombardé par des γ et trouver une énergie d'activation de 0,17 eV. Comme les défauts dus aux γ sont identiques à ceux dus aux électrons, nous pouvons utiliser ce résultat.

Cependant, nous avons mesuré τ en fonction de T , pour un échantillon épais (1,5 mm) et de grande durée de vie. Le bombardement, assez léger, a produit une distribution hétérogène de défauts, empêchant d'utiliser cet échantillon pour mesurer les sections efficaces de capture ; cette hétérogénéité est cependant sans influence sur la variation de la durée de vie avec la température. L'interprétation de la courbe obtenue (fig. 8) fournit une énergie d'activation de 0,18 eV $\pm$ 0,03 eV.

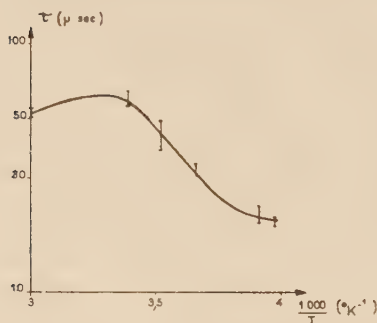


Fig. 8. — Variation après irradiation de la durée de vie avec la température. Échantillon LT 1A type n ; 25 ω -cm ; épaisseur 2 mm ; $N_B = 2.10^{14}$ électrons/cm².

Cette valeur est à rapprocher de la valeur 0,18 eV proposée page 49. En effet les formules de Shockley-Read (IV-11) appliquées à un échantillon n , s'écrivent :

$$\tau = \tau_{p_0} \left(1 + \frac{n_1}{n} \right) = \tau_{p_0} \left[1 + \frac{N_c}{n} \exp - \left(\frac{E_c - E_t}{kT} \right) \right], \quad \text{si } E_t > \frac{E_c + E_v}{2}$$

$$\tau = \tau_{p_0} + \tau_{n_0} \frac{p_1}{n} = \tau_{p_0} + \tau_{n_0} \frac{N_v}{n} \exp - \left(\frac{E_t - E_v}{kT} \right), \quad \text{si } E_t < \frac{E_c + E_v}{2}.$$

Dans les deux cas, l'énergie d'activation déduite du tracé de $\log \tau$ en fonction de $1/T$ donne la distance du niveau de recombinaison à la bande la plus proche.

On peut donc conclure que le niveau de recombinaison effectif dans un échantillon n est à 0,18 eV de la bande de conduction.

On est tenté d'identifier ce niveau avec S_1 , première ionisation de l'interstitiel dans le modèle de James Lark-Horovitz (fig. 1). Il convient alors d'étudier les données relatives aux sections efficaces. Les différents mécanismes entrant dans la recombinaison sont représentés schématiquement sur la figure 9.

a) L'interstitiel peut avoir trois états de charge possibles 0, $+ |q|$, $+ 2 |q|$. Les processus C_{n1} , capture d'un électron par un interstitiel chargé une fois positivement, et C_{p1} , capture d'un trou par un interstitiel neutre, font entrer en jeu le niveau supérieur (S_1) de l'interstitiel.

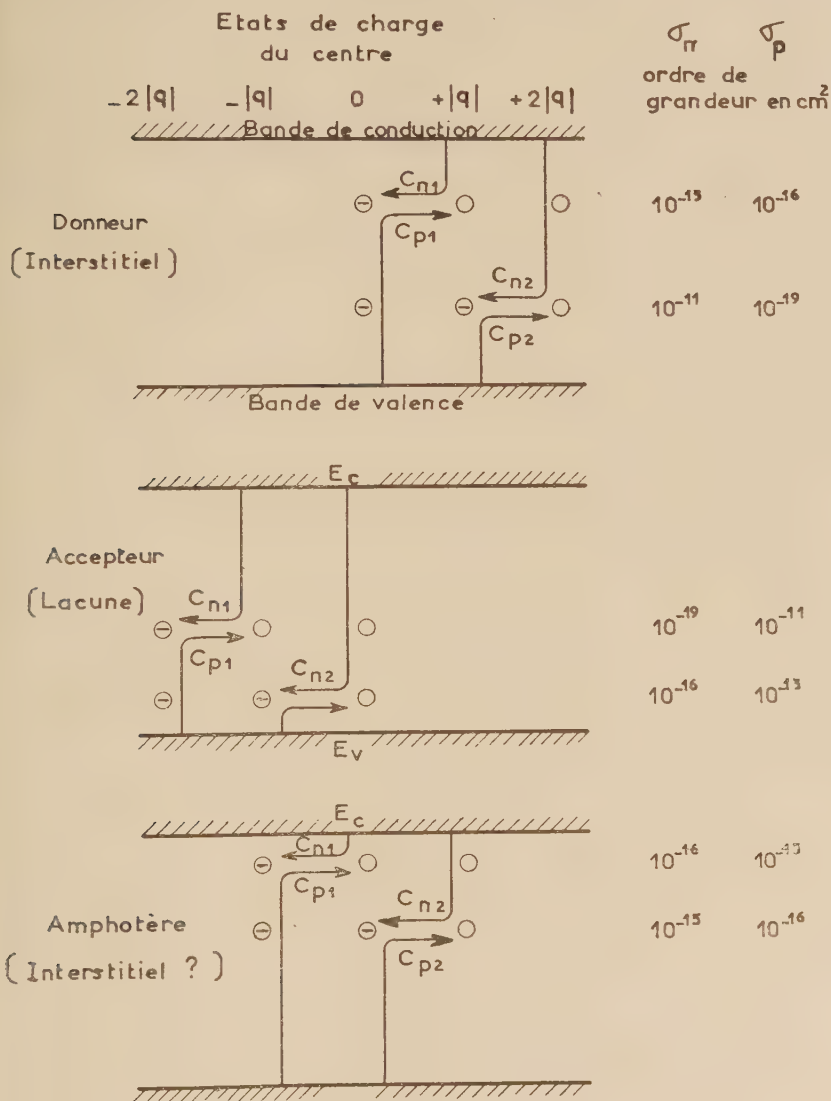


Fig. 9. — Processus intervenant dans la recombinaison.

Au premier processus correspond une grande section efficace ($10^{-12} - 10^{-14} \text{ cm}^2$) en raison de l'attraction coulombienne ; la section efficace σ_{p_1} pour C_{p_1} est au contraire de l'ordre de grandeur de celle d'un atome neutre ($10^{-15} - 10^{-16} \text{ cm}^2$).

Cette dernière valeur de la section efficace σ_{p_1} coïnciderait bien avec la valeur trouvée expérimentalement pour σ_p , soit $1,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Le centre de recombinaison qui semble actif dans le germanium n semble donc bien être le niveau S_1 de première ionisation de l'interstitiel.

Cependant, les résultats relatifs aux échantillons p concordent mal avec cette explication. La valeur expérimentale de σ_n : $0,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ suggère ainsi que, dans un cristal p , la capture de l'électron se fait par un centre neutre. Or, comme nous venons de le voir, si la recombinaison se fait sur l'interstitiel ionisé une fois, σ_{n_1} doit être beaucoup plus grand que 10^{-16} cm^2 .

Si l'on considère la deuxième ionisation de l'interstitiel, l'accord est encore moins bon, σ_p devrait être très faible, σ_n très grand, car la capture de l'électron se ferait par un centre à double charge positive.

b) La capture par la lacune ne semble pas devoir être considérée car, comme le montre la figure 9, les ordres de grandeur des sections efficaces seraient tout à fait en désaccord avec les valeurs expérimentales.

D'autre part, les niveaux d'énergie attribués à la lacune ne correspondent pas au niveau à 0,18 eV de la bande de conduction.

c) La recombinaison sur un centre amphotère donneur et accepteur, susceptible des états de charge $-1, 0, +1$, donnerait :

$$\begin{array}{ll} \sigma_{n_1} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2 & \sigma_{n_2} > 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ \sigma_{p_1} > 10^{-16} \text{ cm}^2 & \sigma_{p_2} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2. \end{array}$$

L'existence de centres amphotères est en contradiction avec le modèle de James et Lark-Horovitz. Elle s'expliquerait en considérant, non plus le réarrangement des liaisons libres de l'atome interstitiel (« dangling bonds »), mais la formation, par les atomes entourant celui-ci, d'un ensemble de liaisons non saturées, incluant les électrons de l'interstitiel, et formant une structure résonante en anneau, un peu analogue à celle de l'anneau benzénique. Un schéma analogue pourrait s'appliquer à la lacune. Cette possibilité a été considérée par Champion (11) pour les défauts dans le diamant. On peut considérer que, dans ce cas, les défauts pourraient capter aussi bien les électrons que les trous, se comportant donc tous deux comme des centres amphotères. Cependant, les énergies d'ionisation seraient faibles, et les niveaux très voisins des bandes ; leur contribution à la recombinaison serait petite. D'autre part, d'après le schéma précédent les sections efficaces, pour de tels centres, n'auraient pas un ordre de grandeur correct.

Cependant la possibilité d'expliquer par ce modèle la structure des défauts dans le germanium doit être considérée et demande une étude plus approfondie.

Il faut remarquer que les trois mécanismes de recombinaison décrits ci-dessus font appel à des centres à plusieurs niveaux, mais en supposant qu'intervient un seul état du centre. Il est plus logique d'examiner la contribution des deux niveaux à la recombinaison.

2) **Recombinaison par des centres à plusieurs niveaux.** — Si la recombinaison se fait par deux niveaux E_1 et E_2 associés au même centre, les contributions relatives des deux niveaux dépendent de la position du niveau de Fermi (16). Quand le niveau de Fermi ζ est proche de E_1 ou entre E_1 et la bande de conduction, le niveau E_1 domine la recombinaison. De même, pour un cristal très p , le niveau E_2 domine. Si ζ est compris entre E_1 et E_2 , les contributions des deux niveaux sont du même ordre.

La courbe donnant $\log \tau$ en fonction de ζ ressemblera pourtant à la courbe de Shockley-Read ; les points où la pente change indiquent les niveaux E_1 et E_2 ; les valeurs extrêmes de τ , quand ζ est voisin de la bande de conduction ou de la bande de valence, permettent de calculer σ_{p_1} et σ_{n_2} ; on ne peut pas atteindre par ce procédé les deux autres sections efficaces, σ_{n_1} et σ_{p_2} . Enfin l'étude de τ en fonction de la température ne peut pas se résumer par une loi simple. Cependant, on peut dire que pour un cristal n , le comportement est le même que si le niveau E_1 était seul actif, à condition que ζ soit voisin ou supérieur à E_1 .

Les résultats de la discussion précédente s'appliquent donc, pour le germanium n : recombinaison par un centre à 0,18 eV de la bande de conduction et ce centre est neutre quand il capture un trou. Par contre, on doit attribuer la recombinaison dans le germanium p à un centre dans la moitié inférieure de la bande interdite. En partant des modèles précédents (fig. 9), on voit que le seul processus qui puisse expliquer la valeur de σ_n est celui de la capture par le niveau le plus bas de la lacune ; la recombinaison par l'interstitiel donnerait une valeur trop grande de σ_n . En tout cas, aucun des trois processus envisagés ne donne les valeurs correctes des deux sections efficaces. On est donc conduit à étudier la recombinaison par des centres de deux types différents.

3) **Recombinaison par deux types de centres.** — Le problème devient extrêmement compliqué : on dispose en effet de 14 paramètres ; 4 sections efficaces, 2 niveaux d'énergie par type de centre, plus les densités des centres de chaque type.

Comme les centres localisés sont supposés indépendants, les contributions aux taux de recombinaison sont additives, chaque type de centre est efficace aussi bien dans le germanium n que dans le germanium p . Par conséquent, il semble difficile de définir un modèle valable pour le germanium n et un autre pour le germanium p : par exemple les sections efficaces observées σ_n et σ_p doivent correspondre aux processus donnant lieu à la plus forte recombinaison : si l'on suppose que

la recombinaison est due à la fois aux lacunes et aux interstitiels, on trouverait, pour le germanium n de faible résistivité, σ_p dû au premier niveau de la lacune, donc de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-13} cm², et, pour le germanium p , σ_n dû au deuxième niveau de l'interstitiel, soit encore 10^{-11} à 10^{-13} cm². La combinaison, sans interaction, des deux centres ne semble donc pas fournir la solution.

Une autre explication fait intervenir les deux types de centres — lacune et interstitiel — dans la recombinaison : Wertheim (36) trouve dans le silicium irradié des sections efficaces de capture σ_p et σ_n sensiblement égales et d'un ordre de grandeur qui correspond à la capture par un centre neutre. Pour expliquer ce fait, il suppose que les deux centres sont étroitement associés, par exemple en position de plus proches voisins. La capture du trou se fait par l'interstitiel neutre suivant le mécanisme décrit précédemment. Après capture du trou, l'attraction coulombienne due à la charge positive sur l'interstitiel est compensée par une charge opposée sur la lacune. Dans ces conditions, à une distance supérieure à la séparation entre les deux défauts, le potentiel électrostatique est nul et la capture de l'électron se fait comme si le centre était neutre. Un réarrangement électronique dans la paire de défauts doit probablement se faire après la capture.

Il nous semble que ce modèle pourrait aussi expliquer nos résultats. Le niveau responsable de la recombinaison serait donc à 0,18 eV de la bande de conduction, la capture se ferait par un des éléments de la paire lacune interstitiel ; les sections efficaces de capture correspondraient à celles d'un centre neutre.

Il est assez plausible que les lacunes et les interstitiels soient associés par paires. En effet, l'étude des déplacements montre que, dans la diffusion Mott-Rutherford, les collisions avec un faible échange d'énergie sont les plus nombreuses. Les atomes déplacés ont, en moyenne, une faible énergie cinétique et il existe une grande probabilité qu'ils s'arrêtent dans le site interstitiel le plus proche de leur site d'origine, formant ainsi des paires où la lacune et l'interstitiel sont séparés de 2,4 Å.

On pourrait supposer que la majorité des défauts introduits par le bombardement à 0° C se compose de telles paires. Ce seraient elles qui donneraient lieu aux niveaux S_1 et S_2 de densités égales, sans que l'on puisse préciser quel est le niveau à attribuer à chaque élément de la paire. L'interstitiel isolé produirait un des niveaux très voisins de la bande de conduction, ce qui serait d'ailleurs plus conforme au modèle de James et Lark-Horovitz, qui prévoyait une très faible énergie pour la première ionisation de l'interstitiel. L'interstitiel isolé serait alors peu efficace pour la recombinaison, en raison de sa proximité de la bande de conduction, mais serait efficace pour enlever des électrons de cette bande.

Pour confirmer ce dernier modèle, il faudrait obtenir des indications

sur les propriétés de donneur ou d'accepteur de ces paires ; il faudrait en même temps pouvoir les dénombrer et mesurer indépendamment leurs sections de capture. En effet nous avons calculé ces sections efficaces en supposant la même densité pour les accepteurs et pour les centres de recombinaison. Si ceux-ci sont dus aux paires, ils ne constitueront qu'une fraction du nombre total des défauts ; les valeurs calculées pour des sections efficaces sont alors sous-estimées.

Il doit être possible de séparer l'action des paires rapprochées lacune-interstitiel de celle des défauts isolés. En effet, la paire est beaucoup plus instable que le défaut ponctuel isolé et la guérison commence par la recombinaison des éléments de ces paires entre eux (34). On pourrait donc, par l'étude du recuit et de la guérison, obtenir cette différenciation entre les effets des différents défauts.

V. — Recuit et guérison des défauts dus au bombardement.

Nous avons eu diverses occasions d'observer, à la suite des irradiations que nous avons effectuées, différents phénomènes de guérison. Sans en faire une étude systématique, nous avons cependant considéré les incidences qu'ils pouvaient avoir sur les résultats décrits précédemment.

On peut distinguer, assez arbitrairement, trois domaines distincts :

a) guérison à basse température ; on l'observe à la suite d'un bombardement à basse température (90°K dans nos expériences, quand on réchauffe l'échantillon jusqu'à température ordinaire ;

b) guérison à température ordinaire — de 0°C à 150°C environ, observée après un bombardement à température ordinaire, soit quand on laisse reposer l'échantillon pendant un certain temps — plusieurs mois par exemple, soit quand on le recuit à une température plus élevée — 100°C par exemple pendant une dizaine de minutes ;

c) guérison à température élevée, au-dessus de 150°C , par chauffage prolongé : quelques heures à 450°C restaurent complètement les propriétés initiales du cristal.

Les phénomènes de guérison que nous avons observés se situent dans les deux premiers domaines.

I. — Bombardement et guérison à basse température.

1) Nous avons bombardé quelques cristaux à température de l'air liquide, pour essayer de déterminer les effets d'un bombardement en l'absence de guérison. Il semble en effet que la guérison se produise

surtout au-dessus de 95°K (13), à l'exception peut-être d'un stade assez peu marqué vers 20°K (18).

Les mesures sur le germanium sont très délicates à basse température. En effet, les populations électroniques ne restent pas dans une situation d'équilibre pendant le bombardement : l'action ionisante des électrons remplit les pièges qui apparaissent très fréquemment à cette température, ou qui sont introduits par le bombardement. Comme le temps de relaxation de ces pièges peut être très long — plusieurs minutes parfois — le cristal n'a pas le temps, pendant l'irradiation, d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

D'autre part, la notion de durée de vie, dans un cristal contenant des pièges, perd une partie de sa signification. Il nous a cependant été possible, avec certains cristaux de ne pas être gêné par ce « piégeage » au début du bombardement mais il suffit de quelques minutes d'irradiation (dose de 2×10^{13} el/cm²) pour introduire des centres qui jouent ce rôle de pièges (1).

Enfin quand la mesure de la durée de vie est possible, celle-ci est en général très faible à 90°K : 1 μsec environ, sa mesure est très imprécise ($\pm 0,2 \mu\text{sec}$), et les erreurs qui en résultent pour $1/\tau$ sont énormes.

2) Quatre cristaux ont été irradiés dans ces conditions. Les résultats sont représentés dans le tableau II.

Les valeurs de dN_t/dN_B ont été calculées d'après la variation de conductivité, en supposant deux électrons enlevés par centre. On n'a pas tenu compte de la variation de mobilité qui pourrait s'introduire par un facteur de l'ordre de 2. Les valeurs de $\Delta \frac{1}{\tau}/\Delta N_B$ à 273°K ont été obtenues en mesurant τ , à cette température, avant et après irradiation. On constate que ces valeurs concordent avec celles obtenues par un bombardement à température ordinaire (fig. 7). Par contre les valeurs de $d \frac{1}{\tau}/dN_B$ à basse température sont très élevées. Le bombardement à basse température est donc très efficace pour diminuer la durée de vie.

3) Pour pouvoir cependant comparer les effets des bombardements à basse température et à température ordinaire, il faut rappeler que,

(1) L'identification de ces centres pose d'ailleurs un problème : Shulman (29) leur attribue, dans le germanium n un niveau à 0,28 eV au-dessus de la bande de valence et une section efficace de capture des trous égale à 6×10^{15} cm² à 200°K , qui croît quand la température croît. Cependant, d'après nos résultats ces centres ne semblent pas jouer de rôle dans la recombinaison, probablement parce que leur section de capture des électrons est extrêmement faible. Dans ce cas (voir fig. 9) leur charge serait probablement négative, ce qui les qualifierait comme accepteurs : si leur densité, mal connue, se trouve être la même que celle des lacunes, on pourrait probablement les identifier avec celles-ci.

TABLEAU II

Cristal	Type	Résistivité (ω cm) à 273° K	$\frac{dN_t}{dN_B}$ Nombre de centres par électron rapide	$d \frac{I}{\tau}$ $\frac{dN_B}{dN_B}$ à 90° K	$\frac{\Delta I}{\tau}$ $\frac{\Delta N_B}{N_B}$ à 273° K (après réchauf- fement)
1,5 N	<i>n</i>	1,25	0,6	$1\ 000 \cdot 10^{-10}$	$28 \cdot 10^{-10}$
7,85 J	<i>n</i>	11,5	0,5	$600 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$
5 265 M	<i>n</i>	0,22	0,5 (?)	$700 \cdot 10^{-10}$	$50 \cdot 10^{-10}$
1 R	<i>p</i>	0,45	?	$170 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$

à 90° K, le niveau de Fermi est très voisin (entre 0,08 et 0,12 eV) de la bande de conduction pour les échantillons *n* ou de la bande de valence pour l'échantillon *p*. On doit donc faire la comparaison avec les valeurs de $d \frac{I}{\tau} / dN_B$ à température ordinaire pour des échantillons très dopés. D'après la figure 7, ces valeurs sont $120 \cdot 10^{-10}$ pour un cristal *n* et $6 \cdot 10^{-10}$ pour un cristal *p*. L'augmentation d'efficacité est donc respectivement de 5 à 8 et de 30.

Plusieurs possibilités sont à envisager :

a) Augmentation d'efficacité due à l'absence de guérison pendant le bombardement.

Elle ne semble pas suffire à elle seule : les valeurs de dN_t/dN_B indiquent une faible guérison, d'un facteur 2 au plus.

b) Guérison différentielle des centres accepteurs effectifs et de centres de recombinaison : nous avons proposé, au chapitre IV, un modèle de recombinaison par les paires lacunes-interstitiels. Ceux-ci peuvent s'annihiler plus vite que les défauts isolés ; si les défauts isolés jouent aussi un rôle d'accepteur, la guérison de la durée de vie sera plus rapide que celle de la résistivité. Il peut en être de même, dans le modèle proposé par Cleland (12) où les interstitiels, responsables de la recombinaison en même temps que de la diminution du nombre d'électrons libres, disparaissent, par diffusion, avant les lacunes.

c) Influence de nouveaux centres à basse température.

Il est possible que des centres, inefficaces à température ordinaire, accroissent la recombinaison à 90° K. Par exemple des centres donnant

des niveaux très voisins de la bande de conduction sont inefficaces pour la recombinaison dans des échantillons n où le niveau de Fermi est plus bas que ces niveaux. Or, à température ordinaire, dans les cristaux n étudiés, le niveau de Fermi était distant de 0,15 eV à 0,25 eV de la bande de conduction. Il s'en rapproche à basse température et peut donc faire apparaître l'effet d'autres niveaux.

d) Augmentation de la section efficace de capture aux basses températures : ce serait le cas si la capture se fait, par attraction coulombienne, sur un centre chargé ; ce processus n'est pas, nous l'avons vu, celui qui contrôle la recombinaison à température ordinaire. On est donc conduit à postuler l'intervention de nouveaux centres et on est ramené à l'hypothèse précédente.

Il nous est impossible, d'après nos résultats de trancher, dans le cas du germanium n entre ces quatre explications, dont les deux dernières ne font appel à aucun phénomène de guérison.

4) Le cas du germanium p est différent : on observe une brusque disparition, à 180° K, des centres qui limitaient à 0,5 μ sec la durée de vie de l'échantillon 1-R, soumis à un bombardement de $4 \cdot 10^{14}$ électrons à 93° K. La figure 10 montre en fonction du temps une courbe de réchauffement. La transition observée à 180° K est irréversible ; après le premier réchauffement, on ne la retrouve ni en abaissant la tempé-

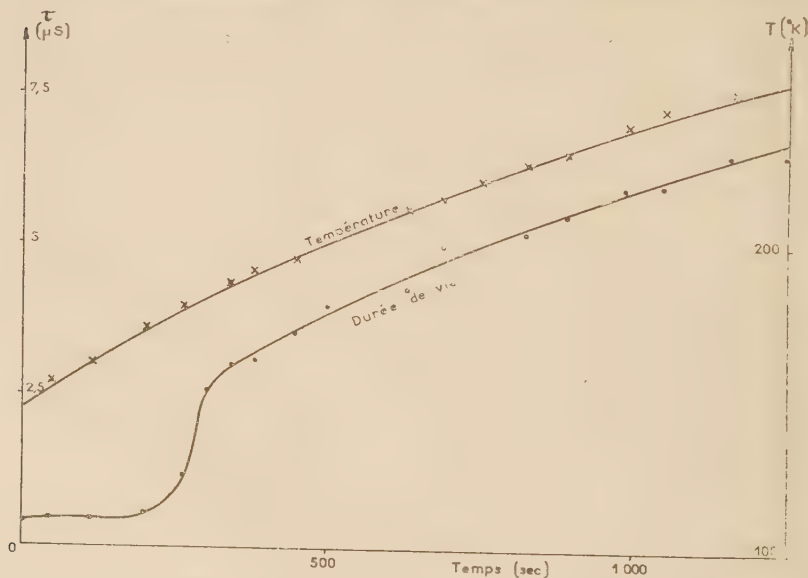


Fig. 10. — Echantillon In-1R.

Variation de la durée de vie pendant un réchauffement après un bombardement de $4 \cdot 10^{14}$ el/cm² à 93° K.

rature jusqu'à 93° K, ni en l'accroissant ensuite depuis cette valeur. On a donc bien une disparition du défaut, les hypothèses *c* et *d* ci-dessus peuvent être rejetées.

On peut analyser, de façon approchée, cette courbe de réchauffement et en tirer une énergie d'activation pour la disparition du défaut responsable de l'effet observé.

Si la cinétique de cette disparition est d'ordre zéro, l'énergie mise en jeu est alors de l'ordre de kT_0 , avec $T_0 = 180^\circ \text{K}$, soit 0,016 eV.

Si on suppose une cinétique d'ordre 1, on peut écrire :

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma N \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{V-1})$$

où *N* est le nombre de défauts existant encore à l'instant *t*, à la température *T*(*t*). *E* est l'énergie d'activation, γ un facteur de fréquence égal à la fréquence des vibrations du réseau, multipliée par un facteur d'origine géométrique correspondant aux différentes possibilités d'annihilation. On peut supposer que γ est de l'ordre de 10^{13} .

On résoudra l'équation V-1 de la façon suivante : en intégrant, on obtient :

$$\log \frac{N}{N_0} = -\gamma \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{E}{kT(t)}\right) dt$$

t_0 étant pris avant le début de la guérison, quand il subsiste N_0 défauts. La variation de température est lente, on peut écrire :

$$T = T_0 + \alpha t \quad (\alpha t \ll T_0)$$

et

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right) \times \exp\left(\frac{\alpha t}{T_0} \cdot \frac{E}{kT_0}\right)$$

d'où :

$$\log \frac{N}{N_0} = -\gamma \left[\exp\left(\frac{E}{kT_0} \frac{\alpha t}{T_0}\right) - 1 \right] \cdot \frac{kT_0}{E} \frac{T_0}{\alpha} \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right).$$

Si le temps *t* est choisi tel qu'une proportion (1- η) des défauts ait disparu à ce moment, quand la température est devenue $T_0 + \Delta T$:

$$\log \eta = \gamma \left[\exp\left(\frac{E}{kT_0} \frac{\Delta T}{T_0}\right) - 1 \right] \frac{kT_0}{E} \frac{T_0}{\Delta t} \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right) \quad (\text{V-2})$$

D'après la figure 10 on peut obtenir η , ΔT , *t*, T_0 , en supposant que dans l'intervalle de température ΔT , la durée de vie ne varie pas avec la température.

$$\eta = 80 \text{ p. } 100 \quad \Delta T = 20^\circ \quad T_0 = 180^\circ \text{K} \quad t = 250 \text{ sec.}$$

On peut alors résoudre numériquement V-2 en E/kT_0 ; on obtient :

$$E = 35 \text{ } kT_0 = 0,55 \text{ eV.}$$

Cette valeur n'est cependant donnée qu'à titre indicatif ; en effet, nous ne pouvons affirmer, d'après cette unique expérience, que la ciné-

tique est d'ordre 1 ; une étude plus complète est nécessaire avec des recuits isothermes ou isochrones.

La structure exacte du centre qui disparaît, et la raison de sa disparition sont douteuses. Le niveau qui lui correspond agit comme piège pour les électrons, porteurs minoritaires. De tels pièges, disparaissant entre 150° K et 200° K sont observés dans des conditions voisines par Cleland (12) et par Brown (7) : les pièges observés par ces auteurs ont des temps de relaxation assez longs, d'une seconde à une minute, tandis que nos observations montrent un temps court, quelques microsecondes ; d'autre part, Brown indique qu'il n'observe pas de pièges si l'énergie de bombardement est inférieure à 2,5 MeV. La cinétique de recuit semble aussi différente, donnant une énergie d'activation plus grande, environ 1 eV si on la calcule par le même procédé qu'eci-dessus.

Le mécanisme d'annihilation du centre peut être compris de plusieurs façons différentes. Si le calcul de l'énergie d'activation est correct, la valeur obtenue serait compatible avec un phénomène de diffusion d'une imperfection très mobile, qui par exemple, s'annihilerait par capture sur des défauts fixes, tels que des dislocations.

Un autre mécanisme pourrait expliquer la valeur de la température de guérison : on supposerait (12) que le centre est stable quand il est vide d'électrons. Au réchauffement du cristal p , le niveau de Fermi monte de la bande de valence vers le milieu de la bande interdite, et les niveaux successifs se remplissent. A 180° K, le niveau de Fermi, dans l'échantillon considéré, est à 0,16 eV de la bande de valence. Il pourrait y avoir à cette position un niveau dû au bombardement qui se décomposerait quand il est rempli : ce serait alors un défaut complexe, une double lacune, ou un double interstitiel par exemple.

Une autre explication, dans la même ligne que la précédente, supposerait que la mobilité du défaut dépend de son état de charge (17). Ce pourrait dans ce cas être un accepteur qui dans l'état neutre diffuserait plus facilement pour s'annihiler avec d'autres défauts.

Les deux hypothèses proposées ci-dessus permettraient d'expliquer la différence de comportement entre les échantillons p et les échantillons n puisque, dans le germanium n , la guérison brusque à 180° K n'est pas observée.

On est donc amené à penser que, à basse température, ce n'est pas le même défaut qui est responsable de la recombinaison dans le germanium p et dans le germanium n , soit parce qu'il n'est pas efficace pour la recombinaison dans ce type de cristal, soit parce qu'il est instable dès sa création. On pourrait supposer par exemple que le processus de guérison à basse température ferait passer des défauts isolés aux paires lacune-interstitiel, dont nous avons postulé, plus haut, l'intervention dans la recombinaison à température ordinaire.

II. — Guérison au voisinage de la température ordinaire.

Il apparaît que les défauts créés par le bombardement à 0°C ne sont pas stables, et se transforment en quelques heures en une configuration beaucoup plus stable. On constate par exemple, après une interruption du bombardement, une restauration partielle de la durée de vie et de la conductivité qui se poursuit pendant plusieurs heures. En particulier, un échantillon n , converti en p par le bombardement retourne à son type primitif, si le bombardement est interrompu immédiatement après la conversion.

Cette transformation est accélérée par un chauffage de 15 minutes à 100°C . On en voit des exemples sur les figures 5 et 11. Le pourcentage de guérison semble plus important pour la conductivité que pour la durée de vie. Ceci est en désaccord avec des observations de Curtis (16) et de Rappaport (23) qui ne trouvent aucun changement de durée de vie par un recuit à 100°C . La contradiction n'est qu'apparente : en effet ces auteurs utilisaient les rayonnements γ d'une source de cobalt ou β d'une source de strontium ; leurs temps d'irradiation étaient très longs, par rapport aux nôtres, si bien que la guérison avait le temps de se produire à température ordinaire pendant l'irradiation.

Une mention particulière doit être faite des expériences représentées par la figure 15 et qui sont décrites au chapitre VI. Les défauts ont été créés à basse température, la guérison se fait entre 0°C et 100°C .

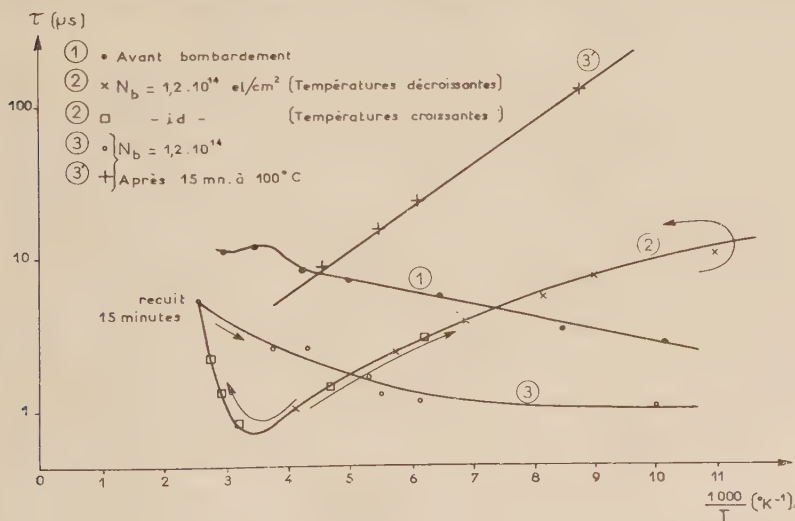


Fig. 11. — Cristal 5 265 L (0,27 $\omega\text{-cm } n$).

Variation de la durée de vie avec la température ; guérison à 100°C .

En revenant à la température de bombardement, on constate (p. 75) que la restauration de la durée de vie est beaucoup plus importante que celle de la résistivité. Cette guérison différentielle s'accorde bien avec l'un des modèles proposés ci-dessus (hypothèse *b*, p. 59).

L'effet du recuit de l'échantillon 5265-L (fig. 11) semble cependant indiquer qu'une des étapes de la guérison comporte la formation de défauts complexes, association de défauts ponctuels : le bombardement à température ordinaire n'a pas introduit de pièges très longs, visibles à basse température, tandis que le recuit en introduit. Ces pièges sont l'indice d'une perturbation plus profonde du réseau.

Le mécanisme précis de la guérison à température ordinaire est encore mal connu. Le processus de diffusion des lacunes, et de recombinaison avec les interstitiels en commençant par les plus proches voisins, rend bien compte de la guérison à une température supérieure à 160° C (7) (34). Si on extrapole les valeurs obtenues par Waite (34) jusqu'aux températures comprises entre 0° C et 100° C on trouve que la contribution de la diffusion des lacunes est négligeable. Un autre phénomène doit donc intervenir dans la guérison à ces dernières températures.

III. — Influence de la perfection du réseau.

La guérison à température ordinaire peut être due à la diffusion d'un défaut mobile autre que la lacune : ce pourrait être l'interstitiel par exemple. La guérison se produirait donc par annihilation sur des « puits » (« sinks ») fixes : la surface ou les dislocations. Cottrel (14) a en effet montré que celles-ci exercent une force d'origine élastique sur les interstitiels, les attirant avec une énergie inversement proportionnelle à la distance. L'interstitiel peut donc, par diffusion, entrer dans le champ élastique de la dislocation et être capturé par celle-ci ; il se déplacera ensuite le long de la ligne de dislocation, jusqu'à sa rencontre avec un cran où il s'annihilera, en provoquant le mouvement de la dislocation par montée (« climb »).

Étant donné sa complexité, ce processus ne peut être décrit par une réaction du premier ordre, comme on aurait pu le penser ; Cottrel et Bilby (15) ont montré que le nombre de défauts collectés au temps t est proportionnel à $t^{2/3}$. Cependant on peut s'attendre à ce que la guérison dépende de la densité des dislocations dans le cristal. En particulier, le taux apparent d'introduction des défauts par le rayonnement pourra être modifié, si on suppose ces défauts très mobiles à la température du bombardement, et on pourrait trouver, dans un cristal contenant une forte densité de dislocations, une diminution apparente de l'efficacité du bombardement.

Nous avons bombardé des cristaux dans lesquels un grand nombre de dislocations avait été introduit systématiquement. Nous avons utilisé

des cristaux de germanium n déformés plastiquement. Cette déformation a été effectuée par courbure à 600° C sous vide, entre des presses en germanium pur, donnant un rayon de courbure de 10 cm. A cette courbure correspond une densité de 3×10^6 dislocations par centimètre cube (14) en supposant qu'on n'obtient que des dislocations coins de même signe. Ce chiffre a été vérifié par observation au microscope des piqûres d'attaque (« etch-pits »). Un recuit prolongé à la température de 600° C permet de faire disparaître les lacunes introduites par la déformation, ne laissant que les dislocations.

L'expérience consiste alors à bombarder le cristal déformé, à mesurer le nombre d'électrons libres enlevés par électron rapide incident.

Les mesures sont sujettes à caution ; cependant on a trouvé, pour l'un des cristaux, une diminution très nette de l'efficacité du bombardement, par rapport à un cristal normal de même résistivité ($3,5 \omega\text{-cm}$) : au lieu de 0,5 électron libre enlevé par électron rapide incident, on trouve un chiffre plus faible compris entre 0,15 et 0,25. L'effet est cependant douteux, en raison principalement du manque d'homogénéité du cristal après déformation (1).

Il conviendrait de procéder à de nouvelles expériences, plus précises, portant à la fois sur l'efficacité du bombardement et sur la cinétique du recuit. Elles permettraient de décider si la guérison à température ordinaire peut être interprétée par la diffusion d'un défaut mobile ou par la dissociation d'un centre instable.

On peut admettre, d'après ce résultat, que la présence de dislocations ne modifie pas les résultats sur la recombinaison obtenus au chapitre IV. En effet, nous avons vu que les nécessités expérimentales nous avaient conduit à utiliser des cristaux à durée de vie relativement faible contenant donc un nombre assez important de défauts ; on a mesuré, par numération des piqûres d'attaque, environ 10^4 dislocations par centimètre carré. Le résultat précédent indique une diminution d'efficacité du bombardement de l'ordre de 50% pour une densité de dislocations de 3×10^6 . Si cette diminution est proportionnelle à la densité de dislocations, elle est négligeable pour les cristaux utilisés dans les expériences sur la recombinaison.

VI. — Effet « électron-voltaïque ».

Une des raisons qui a provoqué dans divers laboratoires l'étude de la dégradation de la durée de vie par irradiation était essentiellement pratique : il s'agissait de chercher s'il était possible de convertir effica-

(1) Des expériences analogues ont été tentées récemment par Waite (8) ; étudiant la guérison, il n'a trouvé aucune influence des dislocations, mais une influence inattendue de la nature chimique des impuretés (arsenic ou antimoine).

cement en énergie électrique l'énergie rayonnée par une source radioactive et l'un des procédés étudiés envisageait l'utilisation d'un « effet électron-voltaïque » (24, 25) analogue à l'effet photovoltaïque qui permet la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique.

Nous rappelons que l'effet photovoltaïque se manifeste, dans une jonction $n-p$, sous l'action de la lumière, par l'obtention d'une force électromotrice aux bornes de la jonction maintenue en circuit ouvert, ou par la circulation d'un courant extérieur si la jonction est court-circuitée. Cet effet est lié à la création par la lumière de porteurs minoritaires et à leur diffusion. La jonction impose à son voisinage une concentration constante de porteurs minoritaires; il en résulte un courant de diffusion des porteurs en excès, collectés par la jonction et donnant lieu à un courant extérieur si le circuit est fermé (31).

L'effet « électron-voltaïque » est analogue à l'effet photovoltaïque, mais les porteurs en excès sont dus à l'irradiation par des électrons rapides. On conçoit que l'effet électron-voltaïque soit sensible à la durée de vie des porteurs minoritaires, puisque son existence, comme celle de l'effet P. M. E., dépend de l'efficacité de la génération en volume, et du transport de charge par diffusion. Comme l'effet P. M. E., il peut permettre de connaître les variations relatives de la durée de vie par le bombardement.

Nous avons entrepris quelques expériences pour étudier l'effet électron-voltaïque, en liaison avec la section d'Electronique Physique du C. E. A. En collaboration avec M. Dong, nous avons irradié des jonctions $n-p$ avec des électrons de 2 MeV, à température ordinaire et à basse température (32).

Description des expériences. — Les irradiations ont été effectuées sur des jonctions obtenues par tirage ou par alliage, dans l'appareillage décrit précédemment. Les courants de court-circuit et la tension en circuit ouvert étaient enregistrés par un potentiomètre électronique Philips.

Les jonctions alliées étaient constituées par une pastille de germanium n de $2 \times 2 \times 0,3$ mm, de résistivité de l'ordre de $3 \omega\text{-cm}$, sur lesquelles une goutte d'indium a été fondue. Après ce processus d'alliage, on peut estimer que l'épaisseur de la région n devant la jonction est de 70μ ; l'aire de la jonction est d'environ 1 mm^2 . Ces évaluations ont été confirmées par l'étude de la caractéristique de redressement, de la capacité et des régimes transitoires de la diode ainsi formée. Un contact ohmique annulaire est fait sur la région de base, laissant à découvert la surface opposée. C'est cette surface — cercle de diamètre $1,5 \text{ mm}$ — qui est bombardée.

Plusieurs diodes ont été bombardées, à température de l'air liquide ou à 0°C ; la même diode, à chaque fois, subissait, entre deux bombar-

dements prolongés, un recuit à 110°C , pendant 15 minutes, destiné à guérir partiellement les défauts introduits.

Les courbes des figures 12 à 15 représentent la variation du courant de court-circuit I_{cc} et de la tension en circuit ouvert V_{co} de deux diodes obtenues par alliage. La diode I a été bombardée à 273°K , la diode II à 100°K . Sur chaque figure, la courbe marquée A se rapporte au premier bombardement, la courbe B à un deuxième bombardement après recuit; les intensités du courant du faisceau diffèrent légèrement d'un bombardement à l'autre (de l'ordre de $4 \cdot 10^{-8}\text{ A/cm}^2$) et sont indiquées à côté de chaque courbe.

I. — Étude du courant de court-circuit.

1) **Interprétation théorique.** — On remarque, à l'inspection des courbes, que, si le comportement de I_{cc} et de V_{co} semblent conformes qualitativement à la théorie simple (23) pour le bombardement, ce comportement est anormal à 100°K ; I_{cc} présente, après une décroissance normale, une brusque remontée pour un flux de l'ordre de 10^{14} el/cm^2 , un maximum très net, puis recommence à décroître.

Pour expliquer ces phénomènes, il faut étudier les différents paramètres qui contribuent à l'effet électron-voltaïque. Notons que pour obtenir une génération de courant ou de tension dans une structure

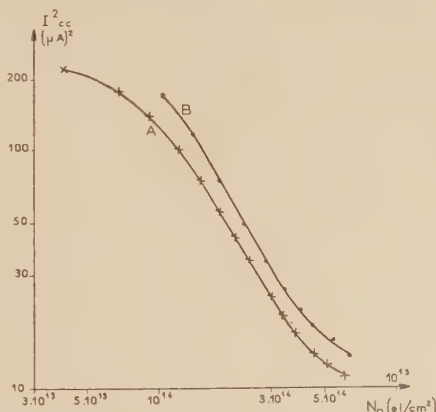
Fig. 12. — Effet électron-voltaïque par bombardement à 0°C . Courant de court-circuit I_{cc} .

Courbe A : Intensité du faisceau $4 \cdot 10^{-8}\text{ A/cm}^2$.

Courbe B : Deuxième bombardement, après un recuit de 15 minutes à 110°C . Intensité du faisceau $4,6 \cdot 10^{-8}\text{ A/cm}^2$.

En abscisses : logarithme du flux, en électrons par centimètre carré;

En ordonnées : $\log I_{cc}^2$.



composite sous l'action d'un rayonnement ionisant (lumière, rayons X ou γ , électrons ou ions rapides), il n'est pas nécessaire d'avoir une vraie jonction $n-p$, une hétérogénéité de concentration électronique suffit. Une jonction $p-p^+$, par exemple, pourra fournir une tension égale, au maximum, à la différence entre les niveaux de Fermi des régions p et p^+ . Or, les défauts introduits par le bombardement dans

du germanium n ou p faiblement dopé agissent comme centres de recombinaison et comme centres accepteurs. Donc, au cours du bombardement, le niveau de Fermi varie et il faut en tenir compte. Pour un bombardement prolongé, la région n se convertira au type p , la région p^+ gardant son type. La diode sera donc du type p - p^+ et devien-

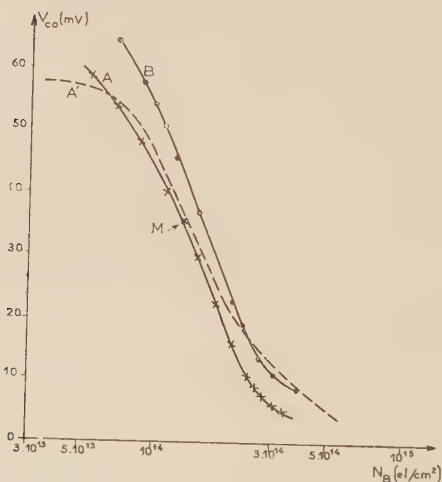


Fig. 13. — Effet électron-voltaïque par bombardement à 0° C. Tension en circuit ouvert.

Courbes A et B : Même signification que sur la figure 12.

Courbe A : valeurs de V_{cc} calculées d'après la courbe A de la figure 12 : on a fait coïncider la valeur calculée et la valeur expérimentale au point M.

(Echelles linéaire pour V_{cc} , logarithmique pour N_B .)

dra inapte à la rectification, mais fournira encore des effets électron-voltaïques. Dans ce qui suit, nous ne chercherons pas à étudier ce qui se passe après la conversion, bien que, au moins à 100° K, les bombardements aient été poussés jusque-là.

D'autre part, nous ne tiendrons pas compte des propriétés de la région p^+ , dopée à l'indium : cette région, très mince, est dégénérée ($p = 10^{17}$), la durée de vie τ est très faible : ses propriétés ne varient pas par l'irradiation, et, d'ailleurs, ce ne sont pas elles qui déterminent les caractéristiques de la jonction.

a) **Efficacité de collection.** — Les électrons de 2 MeV créent dans la base des paires électrons-trous. On supposera que la densité de création G est homogène sur l'épaisseur de la base (70 μ) petite devant le parcours des électrons de 2 MeV dans le germanium (1,8 mm).

Si l'on admet (hypothèse 1) que la jonction maintient, à son voisinage, une concentration constante de porteurs minoritaires, égale à la concentration à l'équilibre et (hypothèse 2) que le problème peut être traité à une dimension, on résout alors facilement l'équation de diffusion :

$$I = AqGa \frac{1}{x} \frac{\sum (chx - 1) + shx}{\sum shx + chx} \quad (VI-1)$$

où A est l'aire de la jonction, a l'épaisseur de la base,

$x = a/L$, L étant la longueur de diffusion,

$\Sigma = sa/D$, s est la vitesse de recombinaison en surface.

D est la constante de diffusion, q la charge électronique.

Deux cas limites sont intéressants :

a) la longueur de diffusion est beaucoup plus petite que l'épaisseur de base :

$$I = AqGL \quad (\text{VI-2})$$

b) $L > a$:

$$I = AqGa \frac{1 + \frac{1}{2} sa/D}{1 + sa/D} \quad (\text{VI-2}')$$

et si $s = 0$:

$$I = AqGa \quad (\text{VI-3})$$

qui signifie, qu'en l'absence de toute recombinaison, tous les porteurs créés dans le volume $a.1$ sous la jonction sont collectés par celle-ci.

Dans ce cas, si i est le courant du faisceau, α le coefficient de multiplication (nombre de paires créées par centimètre de parcours des électrons de 2 MeV, égal à 3.10⁶) :

$$I = \Lambda a. \alpha i$$

c'est le courant maximum que l'on peut tirer de la jonction, dans des conditions données d'irradiation. En réalité, l'hypothèse 2 n'est plus valable, dès que la longueur de diffusion est plus grande que les dimensions transversales de la jonction ($\sqrt{A}$). On peut estimer grossièrement que la jonction collecte les porteurs créés à une distance L , tant que l'on n'est limité ni par les dimensions transversales de la base, ni par la recombinaison en surface. Dans ce cas, I varie comme L^2 : $I \simeq L^2 a. \alpha i$.

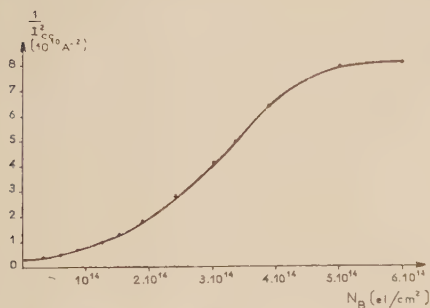


Fig. 14. — Mêmes données que pour la courbe A de la figure 12 mais I/I_{cc}^2 est porté en fonction de N_B ; les échelles sont linéaires.

En résumé, quand L croît, on peut distinguer quatre régions : I est d'abord proportionnel à L , puis constant (limité par a) puis proportionnel à L^2 , et enfin se sature.

D'autre part, l'hypothèse 1 est valable dans les conditions de faible injection (densité de porteurs injectés petite devant $n_0 - p_0$, n_0 et p_0 étant

les densités de porteurs à l'équilibre); quand la base est très résistante, il est donc probable que cette hypothèse n'est plus valable (structure p^+-i-r) et il faut alors tenir compte des champs électriques dans la base.

b) Variation du courant de court-circuit avec le bombardement. — Dans la mesure où l'on peut admettre, après la discussion ci-dessus, que le courant de court-circuit est proportionnel à la longueur de diffusion, donc à la racine carrée de la durée de vie, il suffit de connaître la variation de la durée de vie pendant le bombardement, pour interpréter les variations du courant de court-circuit.

Nous avons déjà étudié, au chapitre IV la variation de la durée de vie, dans le cas où celle-ci est mesurée en régime transitoire. Les conclusions restent valables ici; en effet, au lieu des formules de Sandiford, on doit employer les formules de Shockley-Read, car la définition de la durée de vie qui intervient dans l'effet électron-voltaïque est celle qui résulte des régimes stationnaires, qui avaient été considérés par Shockley et Read (28).

Cependant, les résultats du calcul sont identiques à ceux obtenus précédemment: comme l'échantillon est de type n , le terme prédominant est celui qui correspond à τ_p , et il est identique dans les deux théories.

En nous limitant au cas du bombardement à basse température, on voit que la durée de vie passe par un minimum quand $n = (n_1 N_D)^{1/2}$, ce qui se produit pour $N_t = N_D/2$. Comme la compensation exacte a lieu pour $N_t = N_D$, d'après la relation (IV-2), on voit que l'on obtiendra un minimum pour la dose moitié de celle qui conduit à la compensation, et donc à un maximum de la durée de vie.

2) Comparaison avec l'expérience. — *a) Bombardement à 0° C.* — Avec un courant de bombardement de $4 \cdot 10^{-8}$ A/cm², le courant maximum collecté par la jonction (formule VI-3) serait 17 μ A, avec les données numériques indiquées ci-dessus, et dans l'hypothèse $L < A^{1/2}$. Or, on trouve au début du bombardement, 15 μ A, ce qui montre que l'on est bien dans les conditions où le rendement de collection est limité par la recombinaison en surface. Effectivement, on peut estimer la durée de vie du matériau d'origine à 100 μ sec, et la longueur de diffusion à 0,6 mm, ce qui vérifie nos hypothèses.

On s'attend donc au départ à une variation très lente de $1/I^2$ ce qui se voit effectivement sur la courbe 14 qui part parallèlement à l'axe des N_b .

Pour N_b de l'ordre de 10^{14} el/cm², la recombinaison sur les défauts dus au bombardement devient prédominante; I_{cc} est alors proportionnel à L , donc à τ^{-1} ; et on peut écrire:

$$\frac{1}{I^2} \sim \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_B} = \frac{1}{\tau_0} + \left(1 + \frac{n_1}{n}\right)^{-1} \alpha_p N_t \quad (\text{VI-4})$$

Dans ce domaine, $1/I^2$ varie donc linéairement avec N_b , si l'on suppose toutefois la proportionnalité entre N_t et N_b . On a bien sur la courbe 14 une portion linéaire pour N_b compris entre $2 \cdot 10^{14}$ et $4 \cdot 10^{14}$. Cependant on voit un important désaccord avec la théorie : cette droite coupe l'axe des I^{-2} en dessous de l'origine ; nous n'avons aucune explication de ce fait.

Enfin, pour $N_b = 6 \cdot 10^{14}$, l'effet présente un début de saturation. Ceci correspond bien à la région où la variation du niveau de Fermi com-

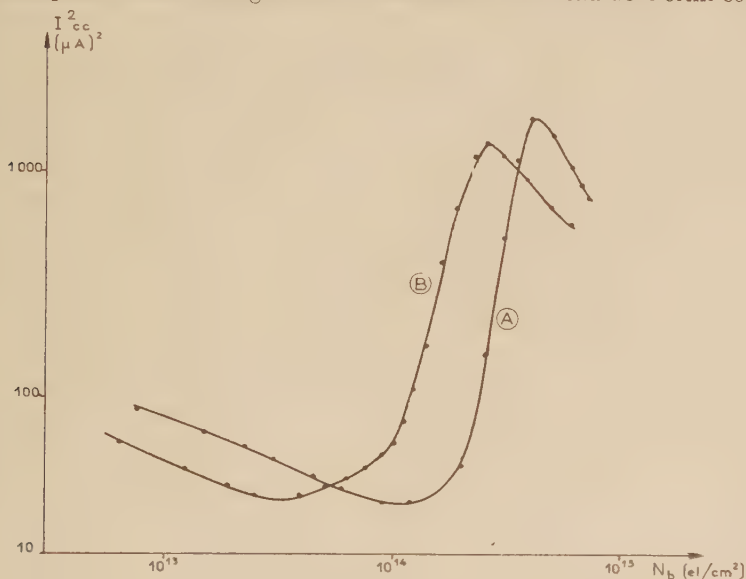


Fig. 15. — Courant de court-circuit « électron-voltaïque » d'une diode bombardée à 100° K. La courbe A correspond à un premier bombardement par un faisceau de $4 \cdot 10^{-8}$ A/cm², la courbe B à un deuxième bombardement, avec une intensité de $3,3 \cdot 10^{-8}$ A/cm² et après un recuit de 15 minutes à 100° C. Les deux courbes normalisées à la même intensité de faisceau coïncident initialement, ce qui montre que la guérison est presque totale pour la durée de vie, cependant que le décalage du minimum indique une guérison partielle de conductivité.

mence à se manifester : si l'on admet qu'un électron de 2 MeV crée environ un centre accepteur par centimètre de parcours (différentiel), le nombre de porteurs restant dans le cristal pour cette valeur de N_b est la moitié du nombre initial. Ceci correspondrait au minimum de τ prévu ci-dessus.

Faute de connaître les valeurs de la durée de vie, on ne peut tirer de cette courbe aucune information relative à la section efficace de capture ni à la position du niveau de pièges.

b) **Bombardement à 100° K.** — La durée de vie initiale à cette température est inférieure à 1 μ sec, comme nous avons pu le vérifier en étudiant le régime transitoire de cette diode avant bombardement. Comme la mobilité de réseau est alors de l'ordre de 20 000, la constante de diffusion est égale à 180 et la longueur de diffusion inférieure à 130 μ . Nous nous trouvons donc dans des conditions où la durée de vie en volume est prédominante. Cela est confirmé par la faible valeur du rendement de collection : pour le même courant de bombardement $4 \cdot 10^{-8}$ A/cm² que précédemment, I_{cc} a la valeur initiale de 9,5 μ A.

On voit sur la courbe 15 qu'au départ et jusqu'à $N_b = 10^{14}$ μ A, I^{12} varie linéairement avec N_b comme prévu.

Pour $N_b = 10^{14}$, I^{12} passe par un minimum et une croissance s'amorce, très rapide. D'après les calculs précédents, ce minimum correspond à : $N_t = \frac{1}{2} N_D$. La croissance continue jusqu'à $N_B = 4 \cdot 10^{14}$.

On peut estimer que le cristal est compensé pour cette valeur de N_B , et on constate qu'on a un assez bon accord avec les relations théoriques obtenues précédemment, reliant les positions du maximum et du minimum de durée de vie.

Dans la remontée, I_{cc} atteint une valeur maximum de 42 μ A, ce qui correspond à une collection des porteurs créés loin de la jonction, donc à une longueur de diffusion supérieure au diamètre de la jonction et une durée de vie supérieure à 50 μ sec.

Cette valeur est très supérieure à la valeur initiale, ce qui, d'après la relation VI-4, ne peut se produire que si la valeur de la durée de vie due aux pièges initialement présents dans le réseau est modifiée par le bombardement. Ceci est parfaitement possible d'après l'équation IV-11 : au moment du passage à l'intrinsèque, la durée de vie correspondant aux pièges de niveau E_T est multipliée par $\exp |E_T - E_i|/kT$ où E_i représente le niveau de Fermi intrinsèque, très voisin du milieu de la bande interdite. Il n'est pas exclu que la recombinaison de surface soit affectée de façon analogue.

D'autre part, comme la recombinaison par les pièges présents initialement joue de nouveau un rôle, et que le terme de durée de vie qui lui correspond croît par le bombardement, on aurait dû tenir compte de ce fait pour le calcul de la position du maximum et du minimum de τ . Nous n'avons malheureusement aucune information sur la nature des pièges présents dans l'échantillon étudié, et le calcul ne paraît pas possible. Les calculs du chapitre IV avaient indiqué un rapport 2 entre les valeurs de N_B conduisant au maximum et au minimum de τ ; le chiffre trouvé expérimentalement est 4, et le désaccord est peut-être dû au fait qu'on n'a pas tenu compte, dans le calcul, des centres présents initialement dans le cristal.

II. — Étude de la tension en circuit ouvert.

Pfann et Van Roosbroek (24) ont indiqué un circuit équivalent à une jonction p - n utilisée comme source de puissance. Si la caractéristique courant-tension de la jonction, en l'absence de génération externe, est : $i = f(V)$, le courant I circulant dans une charge extérieure sera :

$$I = I_{cc} - f(V). \quad (\text{VI-5})$$

La tension en circuit ouvert sera donc donnée par :

$$I_{cc} = f(V_{co}). \quad (\text{VI-6})$$

En général, la fonction $f(V)$ est de la forme :

$$i = i_s [\exp (qV/mkT) - 1] \quad (\text{VI-7})$$

utilisable aux injections modérées ; en effet, nous avons signalé ci-dessus que la tension en circuit ouvert ne pouvait dépasser le potentiel interne (« built-in ») de la jonction, c'est-à-dire la différence ΔV entre les niveaux de Fermi de part et d'autre de la jonction ; or, l'expression ci-dessus ne montre pas de saturation pour I très grand. Nous pourrions cependant l'utiliser, car on voit facilement que ΔV est toujours supérieur à $\frac{1}{2} E_G = 360 \text{ mV}$ alors que V reste inférieur à 300 mV .

Pour les faibles injections [$\Delta p < n$, ou $V < (2kT/q) \log (n/n_i)$] la théorie simple de Shockley (27) s'applique, donnant $n = 1$ et :

$$i_s = Aq(D/a)p_n \quad \text{si} \quad a < L \quad (\text{VI-8 } a)$$

$$i_s = Aq(D/L)p_n \quad \text{si} \quad a > L. \quad (\text{VI-8 } b)$$

Pour les fortes injections, c'est-à-dire quand V est très grand ou quand la région n est très résistante, et quand $L > a$ on utilise la théorie des jonctions p - i - n ou p - i - r , qui donne $m = 2$ et :

$$i_s = Aq(2D/a)p_n. \quad (\text{VI-9})$$

1) **Bombardement à 0°C .** — D'après les résultats précédents, la formule de Shockley s'applique : en effet, L est plus petit que a et ne fait que décroître ; l'injection est faible :

$$\Delta p_n = qG\tau = q\alpha i_b \tau = 1,5 \cdot 10^{18} \cdot 10^{-6} = 1,5 \cdot 10^{12} \ll n.$$

On écrira d'après les équations VI-6 et VII-8 b :

$$V_{co} = kT/q \log \left(1 + \frac{I_{cc}}{Aq \frac{D}{L} p_n} \right)$$

et comme :

$$I_{cc} = AqGL \quad (\text{après un certain temps de bombardement}).$$

$$V_{co} = (kT/q) \log (1 + I^2/q^2 G p_n) = (kT/q) \log \left(1 + V^2 \frac{\tau G}{p_n} \right). \quad (\text{VI-10})$$

Notons que cette relation peut s'écrire, quand p_n varie peu (phase initiale du bombardement) et que $I \gg i_s$:

$$V_{ce} \sim \log I^2 \sim \log (1/N_b).$$

Plus précisément :

$$\left. \begin{aligned} n\tau &= n \frac{I}{\alpha_n N_t} \left(1 + \frac{n_1}{n} \right) = \frac{I}{\alpha_n N_t} (n + n_1) \\ V_{ce} &= \frac{kT}{q} \log \left(1 + A^2 \frac{G}{n_i^2} \frac{N_D - N_t + n_1}{\alpha N_t} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI-11})$$

On voit donc que V décroîtra constamment, même si I après une décroissance initiale augmente au moment du passage à l'intrinsèque.

La courbe A' sur la figure 13 a été calculée en introduisant dans les valeurs expérimentales de I et des valeurs de p calculées à partir de : $n = N_D - N_t$, et en faisant coïncider la courbe expérimentale et la courbe calculée pour $N_b = 1,2 \cdot 10^{14}$. On voit que, malgré des hypothèses aussi grossières, l'accord est bon.

2) **Bombardement à 100° K.** — Il n'a pas été possible de mesurer la tension au circuit ouvert pendant cette expérience, car nous ne disposions pas à ce moment d'un millivoltmètre à très grande impédance. La résistance différentielle de la jonction en circuit ouvert est $kT/e i_s$. Comme i_s courant de saturation diminue très fortement avec la température, la résistance différentielle atteint alors des valeurs de dizaines de mégohms, incompatibles avec les 5 000 ohms que le potentiomètre électronique utilisé pouvait admettre comme impédance de source.

III. — Influence du recuit ; guérison.

Les courbes marquées B sur chaque figure représentent un deuxième bombardement, après un recuit de 15 minutes à 110° C.

Si on tient compte de la variation du courant de bombardement d'une expérience à l'autre, on constate que la guérison est presque totale.

Pour les expériences à 0° C, après cette correction, les deux courbes représentant I_{cc} sont indiscernables. Les variations de la durée de vie par irradiation sont les mêmes dans les deux cas. On en conclut donc que la majeure partie des défauts responsables de la recombinaison disparaît par ce chauffage, et qu'il en reste une fraction faible devant ceux qui seront introduits par le deuxième bombardement, moins de 10. Comme il est impossible d'accéder à la durée de vie initiale, en raison

des limitations dues à la surface, on ne peut pas affirmer que la guérison soit totale ; cela est d'ailleurs peu probable, ainsi que nous l'avons vérifié dans d'autres expériences où la durée de vie était mesurée directement.

D'autre part, les variations de V_{co} semblent indiquer que d'une expérience à l'autre, la résistivité n'a pas varié, mais comme elle a peu varié au cours du premier bombardement, il n'y a pas lieu d'en tirer des conclusions.

De même, les courbes relatives aux expériences à basse température montrent que la guérison a été presque totale, près de 90 p. 100. Non seulement on retrouve des valeurs presque identiques de la durée de vie apparente (la longueur de diffusion redevient égale ou supérieure à l'épaisseur), mais le spécimen qui avait été converti du type n au type p , est redevenu franchement n , puisque l'on retrouve dans le deuxième bombardement la remontée de durée de vie correspondant au passage à l'intrinsèque. Cependant, il faut remarquer que cette remontée est plus faible et qu'elle débute pour un plus petit flux intégré : 3.10^{13} el/cm² au lieu de 10^{14} el/cm² (fig. 15).

Ceci nous montre que la guérison n'était pas complète, qu'il restait une portion notable de défauts affectant le nombre de porteurs sans affecter la durée de vie. Il semble donc qu'il faille voir là une preuve de la nature différente de ces deux types de défauts, ou d'une structure complexe, différente de la paire lacune-interstitiel.

Par exemple, on peut supposer que les défauts Frenkel créés par le bombardement se transforment par migration d'un des éléments de la paire — probablement l'interstitiel — et se regroupent en défauts plus complexes. Si ces nouveaux centres correspondent à des niveaux voisins de la bande de valence, ils continueraient à être actifs comme accepteurs, mais perdraient une grande partie de leur efficacité comme centres de recombinaison. On aurait donc une guérison presque totale de la durée de vie et une guérison très partielle de la conductivité (cf. p. 64).

Cette explication est compatible avec le modèle fourni par Cleland et al. (12) dans lequel le recuit fait disparaître préférentiellement les interstitiels, laissant les lacunes disponibles comme accepteurs voisins de la bande de valence. Or, nous avons vu que l'on peut tenir les interstitiels comme responsables de la recombinaison, par le niveau S_1 à 0.2 eV sous la bande de conduction.

Conclusion. — L'étude des effets « électron-voltaïques » sur des jonctions $p-n$ indique un comportement suivant le modèle de Shockley-Read pour les processus de recombinaison par les défauts dus au bombardement. Pour un bombardement prolongé, la variation du nombre de porteurs, par introduction de centres accepteurs, joue un rôle plus important que la création de nouveaux centres de recombinaison.

On confirme que les interstitiels sont responsables de la recombinaison : ceci est prouvé par l'étude de la cinétique des effets étudiés et par celle de la guérison par recuit

Cependant, les résultats obtenus ne sont que qualitatifs et ne permettent pas de donner de valeurs pour la position du niveau de recombinaison et des sections efficaces. Le défaut de cette méthode est en effet qu'elle ne donne qu'une mesure des variations relatives de la durée de vie, et qu'elle ne fournit pas de mesure directe de la résistivité de l'échantillon. Cependant si on peut mettre au point une technique pour « étalonner » l'effet électron-voltaïque en valeurs absolues de durée de vie, on pourra répéter à basse température le même genre d'expériences que nous avons réalisées à 0°C avec la méthode transitoire pour la mesure des sections efficaces de capture des électrons et des trous par les centres. La méthode transitoire utilisée à 0°C n'est en effet pas valable à -180°C , car les phénomènes de piégeage à grande constante de temps perturbent la mesure de τ par décroissance de la photoconductivité. Au contraire l'effet électron-voltaïque, comme d'ailleurs le P. M. E. n'est pas sensible aux charges piégées, et permet donc de mesurer des vraies longueurs de diffusion, avec l'avantage sur le P. M. E. que le signal est beaucoup plus important. D'autre part les effets électrons-voltaïques semblent très intéressants pour l'étude des jonctions. En particulier, la possibilité de faire varier le niveau de Fermi en conservant une géométrie fixée peut être précieuse.

CONCLUSION

Nous nous étions proposé, dans le cadre de ce travail, de déterminer les caractéristiques des centres de recombinaison introduits dans le germanium par l'action d'électrons de 2 MeV.

Les premières méthodes expérimentales essayées (effet « P. M. E. ») ne se sont pas révélées pratiques. Deux techniques ont été retenues : l'effet « électron-voltaïque » et surtout l'étude du déclin de la conductivité induite par des électrons rapides ou des photons ; nous avons discuté la mise en œuvre et l'interprétation de ces deux méthodes.

L'étude expérimentale des variations de la durée de vie en fonction de la dose d'irradiation a révélé un phénomène inattendu, mais explicable. Au lieu de décroître de façon monotone, la durée de vie présente, dans certains cas, une phase de croissance, après la décroissance initiale attendue normalement. Cet effet a été observé sur des cristaux du type n , à température ordinaire comme à basse température. Il est lié à la diminution du nombre d'électrons libres, consécutive à l'introduction de centres accepteurs par le bombardement. Le niveau de Fermi dans le cristal se déplace vers le milieu de la bande interdite. Pour cette rai-

son, le nombre de centres efficaces pour la recombinaison décroît, bien que le nombre total des centres aille en augmentant. Le résultat est alors un accroissement de la durée de vie.

L'étude des caractéristiques de centres de recombinaison a été faite en mesurant, en fonction de la position du niveau de Fermi, l'influence du bombardement sur la durée de vie. Nous avons trouvé que le centre recombinaison peut être défini par les données suivantes :

— Niveau d'énergie à 0,18 eV en dessous du bas de la bande de conduction.

— Section efficace de capture des trous égale à $1,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$.

— Section efficace de capture des électrons égale à $0,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

La recombinaison peut donc être décrite par un mécanisme à un seul niveau. Ce niveau a déjà été reconnu, dans d'autres travaux, comme agissant sur la concentration électronique. Les valeurs des sections efficaces ont l'ordre de grandeur prévu pour la capture par un centre neutre ; ceci conduit à supposer, suivant une hypothèse de Wertheim, que le centre responsable de la recombinaison est l'un des éléments d'une paire de défauts, très proches l'un de l'autre et portant des charges opposées. Ce seraient probablement une lacune et un atome interstitiel en position de plus proches ou de seconds voisins. L'élément actif pour la recombinaison pourrait être l'atome interstitiel.

Ce modèle ne semble cependant pas s'appliquer si le bombardement est fait à la température de l'air liquide ; une étude sommaire de l'effet d'un tel bombardement et des phénomènes de guérison entre -180°C et 0°C suggère l'intervention à basse température d'autres centres, instables à température ordinaire.

La guérison entre 0°C et 100°C peut être attribuée à la diffusion et à l'annihilation d'un défaut très mobile. Nous avons cherché l'influence du degré de perfection du cristal. Elle semble exister, ce qui laisse alors supposer que cette annihilation se produit sur les dislocations.

L'ensemble de cette discussion montre que les propriétés des centres introduits par irradiation dans le germanium se trouvent maintenant assez bien connues ; les diverses techniques donnent des résultats concordants ; la classification des centres par leurs effets est donc bien établie. Cependant on ne peut encore les identifier avec certitude à des types de défauts, tels que les lacunes, les interstitiels, ou des associations de ces défauts simples. Il semble que, pour obtenir ces indications, il faille recourir à des expériences précises sur les processus de guérison.

*(Laboratoire de Physique
de l'Ecole Normale Supérieure),
24, rue Lhomond, Paris 5^e).*

BIBLIOGRAPHIE

A) Généralités.

On se rapportera, en ce qui concerne l'effet des rayonnement sur les solides, et plus spécialement sur les semi-conducteurs, aux ouvrages suivants, qui contiennent une bibliographie très étendue :

- (1) CRAWFORD (J. H.) et CLELAND (J. W.). — Dans *Progress in Semi-Conductors*, 1957, vol. 2, 67-107. Heywood, Londres.
- (2) DIENES (G. J.) et VINEYARD (G. H.). — *Radiation effects in Solids*. Interscience, New York, 1957.
- (3) SEITZ (F.) et KOEHLER (J. S.). — Dans *Solid State Physics*, 1956, vol. 2, 305-448. Academic Press, New York.
- (4) Un numéro spécial du *Journal of Applied Physics* (août 1959, vol. 30, n° 8, 1117-1332) contient les comptes rendus du Colloque tenu à Gatlinburg (Tennessee), en mai 1959, sur l'effet des rayonnements sur les semi-conducteurs; en particulier, les articles de CURTIS et WERTHEIM font une mise au point sur le problème de la recombinaison.

B) Références citées dans le texte.

- (5) AUKERMAN (L. W.) et REID (F. J.). — *Technical Memorandum*, n° 4; *Radiation Effects Information Center*, Battelle Institute, Columbus, 1958.
- (6) BERNARD (M.). — *J. Electronics*, 1958, 5, 15.
- (7) BROWN (W. L.), FLETCHER (R. C.) et WRIGHT (K. A.). — *Phys. Rev.*, 1953, 92, 585; 1953, 92, 591; 1954, 96, 834.
- (8) BROWN (W. L.), AUGUSTYNIAK (W. M.) et WAITE (T. R.). — Réf. 4, 1258.
- (9) BURTON (J. A.), HULL (G. W.), MORIN (F. J.) et SEVERIENS (J. C.). — *J. Phys. Chem.*, 1953, 57, 853.
- (10) BURSTEIN (E.) et EGGLI (P. H.). — *Advances in Electronics*, 1955, vol. 3, 1. Academic Press, New York.
- (11) CHAMPION (F. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1956, 234 A, 541.
- (12) CLELAND (J. W.), CRAWFORD (J. H.) et PIGG (J. C.). — *Phys. Rev.*, 1955, 98, 1742 et 99, 1953, 1170.
- (13) CLELAND (J. W.) et CRAWFORD (J. H.). — *J. Appl. Phys.*, 1958, 29, 149.
- (14) COTTREL (A. H.). — *Dislocations and Plastic Flow*, Oxford, 1953.
- (15) COTTREL (A. H.) et BILBY (B. A.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, 62 A, 49.
- (16) CURTIS (O. L.), CLELAND (J. W.), CRAWFORD (J. H.) et PIGG (J. C.). — *J. Appl. Phys.*, 1958, 28, 1161. Cf. aussi réf. 4, 1174.
- (17) FAN (H. Y.) et LARK-HOROVITZ (K.). — *Comptes rendus de la Conférence de Garmisch*, 1956. Interscience, New York, 1958.
- (18) GOBELI (G. W.). — *Phys. Rev.*, 1958, 112, 732.
- (19) HAYNES (J. R.) et HORNBECK (J. A.). — *Phys. Rev.*, 1953, 90, 152.
- (20) JAMES (H. M.) et LARK-HOROVITZ (K.). — *Z. Phys. Chem.*, 1951, 198, 107.
- (21) LARK-HOROVITZ (K.). — *Semi-Conducting Materials*, 1951, 47. Butterworth, Londres.

- (22) LOFERSKI (J. J.) et RAPPAPORT (P.). — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1861.
- (23) LOFERSKI (J. J.) et RAPPAPORT (P.). — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 432 et réf. 4, 1296.
- (24) PFANN (W. G.) et VAN ROOSBROEK (W.). — *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 1422.
- (25) RAPPAPORT (P.), LOFERSKI (J. J.) et LINDER (E. G.). — *R. C. A. Review*, 1956, **17**, 100.
- (26) SANDIFORD (D. J.). — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 524.
- (27) SHOCKLEY (W.). — *Electrons and Holes in Semi-Conductors*, Van Nostrand, New York, 1950.
- (28) SHOCKLEY (W.) et READ (W. T.). — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 835.
- (29) SHULMAN (R. G.). — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1451.
- (30) STEVENSON (D. T.) et KEYES (R. J.). — *J. Appl. Phys.*, 1955, **26**, 190.
- (31) TAUC (J.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1957, **29**, 308.
- (32) VAN DONG (N.) et KOCH (L.). — *Conférence de Bruxelles*, 1958.
- (33) VAVILOV (V. S.) et al. — *Conférence des Radio-isotopes*, Paris, 1957; *Zh. Tekhn. Fiz.* (U. R. S. S.), 1956, **26**, 1865; *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* (U. R. S. S.), 1957, **32**, 702.
- (34) WAITE (T. R.). — *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 463 et 471.
- (35) WERTHEIM (G. K.). — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1730.
- (36) WERTHEIM (G. K.). — *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1272.
- (37) WERTHEIM (G. K.) et AUGUSTYNIAK (W. M.). — *Rev. Sc. Instr.*, 1956, **27**, 1062.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Chauffage d'un plasma par des champs électromagnétiques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 29 novembre 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

